

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-279307

(43)公開日 平成10年(1998)10月20日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 1 F 7/16

C 0 1 F 7/16

B 0 1 J 20/08

B 0 1 J 20/08

Z

C 0 1 G 9/00

C 0 1 G 9/00

B

37/00

37/00

49/00

49/00

A

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-94485

(71)出願人 000105419

コープケミカル株式会社

東京都千代田区一番町23番地3

(22)出願日

平成9年(1997)3月31日

(72)発明者 成田 榮一

岩手県紫波郡矢巾町大字広宮沢第10地割字

関間515番地

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年10月2日
日本化学会東北支部発行の「化学系7学協会連合東北地
方大会プログラムおよび講演予稿集」に発表

(72)発明者 梅津 芳生

岩手県盛岡市箱清水一丁目37番19号

(54)【発明の名称】 層状複水酸化物と糖類の複合体及びその製造方法、並びに糖類の回収材

(57)【要約】

【課題】 層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体、及び該糖類の回収材を提供することを目的とする。

【解決手段】 層状複水酸化物を加熱して得られる式

(3) :

【化3】 $M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x O_{1+x/2}$ (3)

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

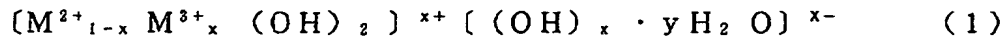
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0, 1 ≤ x ≤ 0.4 を表す。) で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることにより目的の複合体が得られ、また、該固溶体は糖類の回収材として利用できる。

【特許請求の範囲】

【化1】

【請求項1】 式(1) :



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

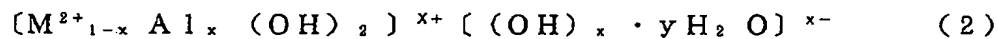
y : 0より大きい実数。

$0.1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体。

【請求項2】 式(2) :

【化2】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

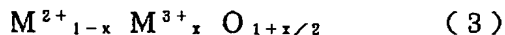
y : 0より大きい実数。

$0.2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている請求項1の複合体。

【請求項3】 層状複水酸化物を加熱して得られる式(3) :

【化3】



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

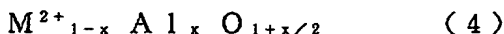
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

$0.1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする請求項1記載の複合体の製造方法。

【請求項4】 層状複水酸化物を加熱して得られる式(4) :

【化4】



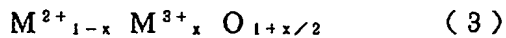
(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

$0.2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種または2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする請求項2記載の複合体の製造方法。

【請求項5】 層状複水酸化物を加熱して得られる式(3) :

【化5】



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

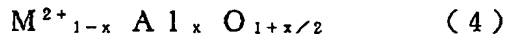
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物を主成分とする、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の回収材。

【請求項6】 熱分解物が層状複水酸化物を加熱して得られる式(4)：

【化6】



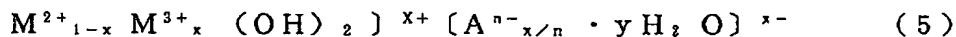
(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される請求項5に記載の糖類の回収材。

【発明の詳細な説明】

【0001】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, In等の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Fe

$(CN)_2^{3-}$, CH_3COO^- , シュウ酸イオン、サリチル酸イ

オン等のn価のアニオン。

y: 0より大きい実数。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

【0003】LDHはブルーサイト $[Mg(OH)_2]$ 類似のプラスに荷電した基本層と、アニオンと層間水からなるマイナスに荷電した中間層とからなる層状構造化合物であり、基本層は、 M^{3+} が M^{2+} を置換し、その置換量によって基本層の層電荷が決まる。この層電荷を中間層のアニオンが中和して、結晶全体では電荷がバランスしている。層間(本特許では中間層を層間ともいう。)のアニオンはイオン交換性であり、LDHでは、層電荷

【発明の属する技術分野】本発明は層状複水酸化物と糖類の複合体及びその製造方法、並びに糖類の回収材に関する。

【0002】

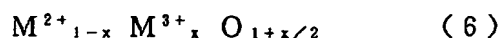
【従来の技術】ハイドロタルサイト $(Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$ 、及びMg-Alが他の2価-3価金属に置換し、 CO_3 が他の陰イオンに置換したハイドロタルサイトと同じ結晶構造を有する化合物は、天然にも産出するが、化学的にも容易に合成し得ることが知られている。ハイドロタルサイトを含むこれら一連の化合物を本特許では、層状複水酸化物(以下LDHと略称する。)と仮称する。これらの化合物はアニオン交換性を示すことから最近注目されている化合物であり、次の一般式(5)で表わされる。

【化7】

にもよるが、アニオン交換容量が約4meq/gと大きいことと、 CO_3^{2-} イオンに対する選択性が極めて大きいことが特徴である。

【0004】このLDHを加熱すると、層間水は約300℃迄にはほぼ完全に脱水し、300℃以上ではOH基の縮合脱水と CO_2 の脱離が起こり、約500~700℃で式(6)：

【化8】



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn等の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, In等の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物が生成することが知られている。この熱分解物は水と反応して、元のLDH構造に戻るといふ特徴を有する。その際、純水の系では、層間陰イオンとして、OHを取り込み、陰イオンを共存させておけば、その陰イオンを層間に取り込む。

【0005】上記の熱分解物がLDHに戻る際の陰イオンの取り込みを利用して所望の陰イオンを層間に導入する手法は再構築法と呼ばれ、有害物質や産業廃液中の陰イオン性物質（例えば廃液中のアニオン染料）の除去、また逆にアニオン系染料を層間に取り込むことにより安定な着色物を得るといった用途も開発されつつある。

【0006】本発明は、従来より数多く行われている陰イオンのインターカレーションに関するものではなく、ゲスト物質として負電荷を持たない糖類に関するものである。先行技術として、上記の熱分解物の1種であるMg-Al系LDHの熱分解物を用いる再構築法による負電荷を持たないシクロデキストリン類のインターカレーションに関する研究が報告されており、また、ホストとしてモンモリロナイトや層状リン酸ジルコニウムを用いたシクロデキストリン類のインターカレーションについ

ての報告もある。しかし、層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体及びその製造法、並びにそれらの技術を応用した糖類の回収材についての報告はない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、LDHと単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の複合体及びその製造方法、並びに糖類の回収法を提供するものである。

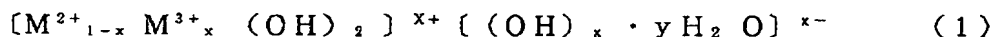
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等はLDHと糖類の複合体を得るために、鋭意研究を続けた結果、ある種のLDHを加熱して得られる(M^{2+} 、 M^{3+})Oタイプの熱分解物を用いると、再構築法でLDH構造を再生する際、負電荷を持たない糖類もLDH層間に取り込まれることが分かり、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は以下の発明を包含する。

(1) 式(1):

【化9】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

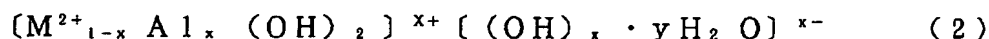
y: 0より大きい実数。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている複合体。

(2) 式(2):

【化10】



基本層

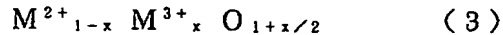
中間層

(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

y: 0より大きい実数。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物の層間に、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類が取り込まれている前記(1)に記載の複合体。



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種ま

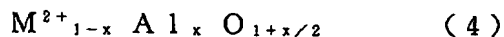
たは2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0.1 ≤ x < 0.4 を表す。)

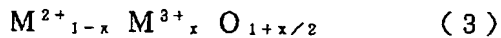
で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする前記(1)に記載の複合体の製造方法。

(4) 層状複水酸化物を加熱して得られる式(4):
【化12】



(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

0.2 ≤ x < 0.4 を表す。)



(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の等の2価金属。

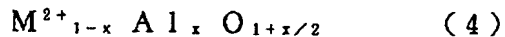
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0.1 ≤ x < 0.4 を表す。)

で示される熱分解物を主成分とする、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の回収材。

(6) 熱分解物が層状複水酸化物を加熱して得られる式(4):

【化14】



(式中、 M^{2+} : MgまたはZn。

0.2 ≤ x < 0.4 を表す。)

(3) 層状複水酸化物を加熱して得られる式(3):
【化11】

で示される熱分解物を、単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる糖類の水溶液に加え、窒素雰囲気下で反応させることを特徴とする前記(2)に記載の複合体の製造方法。

(5) 層状複水酸化物を加熱して得られる式(3):
【化13】

で示される前記(5)に記載の糖類の回収材。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、前記したように、LDHの層間にある種の糖類が取り込まれている複合体とその製造法、並びにそれらの発明を応用した糖類の回収法に関するものである。本発明の出発原料として用いられるLDHは、一般式(7)で示される。

【化15】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

A^{n-} : OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- , シュウ酸イオン、サリチル酸イオン等のn価のアニオンで、これらの中で CO_3^{2-} が好ましい。

$$0.1 \leq x < 0.4$$

n: A (アニオン) の陰イオン価数

y: 0より大きい実数 を表す。)

【0011】より好ましい出発原料として用いられるL DHは、一般式(8)で示される。 【化16】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : MgまたはZn

$$0.2 \leq x < 0.4$$

y: 0より大きい実数 を表す。)

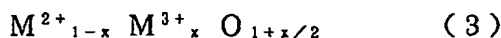
なお、一般式(8)で示される (CO_3) 形LDHを製造するには、例えば $MgCl_2$ (又は $ZnCl_2$)水溶液と $AlCl_3$ 水溶液の混合液(Mg (又はZn): Al=2~4:1, モル比)にAlの半分のモル数に相当する Na_2CO_3 水溶液を加え、場合によりHCl水溶液又はNaOH水溶液で液のpHを9~10程度に調整し、20~90℃程度に保ち、反応・熟成させた後、沈澱した生成物を分離・洗浄し、40~70℃で乾燥することにより得られる。

【0012】また、一般式(7)で示されるLDHを製造するには、Mg或いはAl塩以外に、他の2価及び3価の金属塩も原料の対象とし、上記とほぼ同様の方法で造られるが、 (CO_3) 形でないLDHを製造するには、脱炭酸水を使用したり、窒素雰囲気下で反応させる等反応中に CO_3 イオンが入らないようにする工夫が必

要である。なお、市販品(例えば、キョーワード500、キョーワード1000 協和化学工業(株)製)を利用してもよい。

【0013】次に、一般式(7)、(8)で示されるLDHを出発原料として本発明のLDHと糖類との複合体の製造法について述べるが、これに限定されるものではない。なお、本発明に係る研究の一環として、吸着法或いはイオン交換法で糖類との複合体が生成するかどうか調べるため、炭酸型LDH或いは塩化物型LDHを用い、それらを糖類溶液と作用させてみたが、LDHに取り込まれた糖類は微量であった。これより、実質的に糖類との複合体は生成しないものと判断される。本発明では、上記の一般式(7)または(8)で示されるLDHを用い、これを加熱して得られる式(3):

【化17】



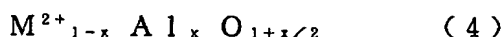
(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物(以下、「 (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物」と略称する。)或いは式(4):

【化18】



(式中、 M^{2+} : Mg, またはZn。

0. $2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される熱分解物(以下、「 (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物」と略称する。)を用い、再構築法でLDH構造を再生する際に負電荷を持たない糖類をLDH層間に取り込んで、糖類との複合体を生成する点に特徴がある。LDHから (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物を得るための加熱温度は300~800℃、好ましくは500~700℃であり、加熱時間は1~10時間程度である。

【0014】加熱して得られた (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物との複合体を生成する糖類は、本発明では単糖類、二糖類もしくは三糖類の1種又は2種以上よりなる。単糖類としては、フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコースなどのヘキソースや、アラビノース、リボース、キシロースなどのペントース、二糖類としてはスクロース、マルト-

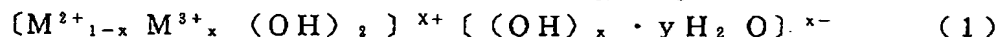
ス、ラクトースなど、三糖類としてはラフィノース、マルトトリオース、メレチトースなどが例示されるが、これらに限定されるものではない。これらの糖類は1種でもまた2種以上の混合物でもよい。これらの糖類の中で、 (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物に取り込まれる糖類の量が多い点から、単糖類が最も好ましい。

【0015】再構築法で (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物と糖類を反応させて、複合体を生成するには、糖類水溶液に (M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物を添加し、窒素雰囲気下、室温程度の液温で反応させる。その後、固液分離・洗浄し、40~80℃で乾燥することにより得られる。窒素雰囲気下にする理由は、溶液中に CO_3^{2-} イオンが含まれないようにするためであり、他の方法でも同じ効果が得られれば窒素雰囲気下にこだわらない。

(M^{2+}, M^{3+}) O熱分解物或いは (M^{2+}, Al^{3+}) O熱分解物は再構築反応により、OHイオンと水分子を取り込んでLDH構造を再生するが、その際糖類も一緒に層間に取り込まれる点に本発明の特徴がある。

【0016】再生したLDHは水溶液中に CO_3^{2-} イオンが含まれない点から、式(1):

【化19】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Znから選ばれる1種または2種以上の2価金属。

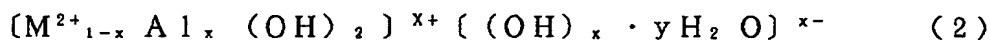
M^{3+} : Al, Fe, Cr, Co, Inから選ばれる1種または2種以上の3価金属。

y: 0より大きい実数。

0. $1 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物、或いは式(2):

【化20】



基本層

中間層

(式中、 M^{2+} : Mg または Zn。 y : 0 より大きい実数。 $0.2 \leq x < 0.4$ を表す。)

で示される層状複水酸化物になっていると判断される。

【0017】層間に取り込まれる糖類の量は糖類の種類とその水溶液濃度により異なる。例えば、フルクトースの場合、その取り込まれる量(吸着量 $m \text{ mol} / (M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ の量, g) は1~5程度である。一般的には、単糖類が最も取り込まれ易く、また、その取り込まれる量

$$X/M = K \cdot C^{1/n} \quad (9)$$

(式中、 X : 吸着量 $m \text{ mol}$ M : $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ の量

, g

 C : 平衡濃度 $m \text{ mol} / dm^3$ k : 定数 $m \text{ mol} / g$ n : 定数 を表す。)

で示されるフロイントリッヒ (Freundlich) の等温吸着式によく適合する。

【0018】上式において、テストの範囲では、 $n \geq 2$ となることから、 $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ は再構築法を利用することにより、糖類の回収材 (或いは吸着材) として優れていると判断できる。

【0019】再生したLDHと糖類との複合体について、粉末法によるX線回折スペクトルより底面間隔値 (d_{003}) を調べると、単糖類 (フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコース等) との複合体の場合は何れも7.6 Åであり、LDH基本層に対して水平方向に1分子層を形成して配位している場合の予想値と一致する。二糖類であるスクロースの場合は取り込まれる量が少ないため、水酸化物型の複合体が主となり、底面間隔値 (d_{003}) は7.6 Åになる。このように、糖類が取り込まれるのは、再生したLDHの層間 (中間層) であり、この理由として糖類のOH基がLDH基本層と水素結合を形成するためと考えられる。

【0020】反応生成物の乾燥品のFT-IRスペクトルより、その2925 cm^{-1} 付近のC-H伸縮振動、1200 cm^{-1} 付近のC-O伸縮、O-H面内変角振動、1095 cm^{-1} 付近のC-O-C伸縮振動の吸収ピークは糖に比べて4 cm^{-1} とわずかながら高波数側にシフトして

(吸着量 $m \text{ mol} / (M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ の量, g) は $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ と反応させる糖類水溶液濃度 ($m \text{ mol} / dm^3$) が高いほど多く、この両者の関係は式 (9) :

【化21】

いるのは、糖類とLDH基本層とが水素結合している結果と判断される。

【0021】単糖類で、分子量が同じで構造が似ているフルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコースの間で取り込まれる量を比較すると、フルクトース>ガラクトース>マンノース>グルコースの順となり差がみられるが、この理由の1つとして、OH基はアキシアル位またはエクアトリアル位に配位するが、アキシアル位のOHはLDH基本層と水素結合を形成し易くなっており、アキシアル位のOH基の数 (α 形、 β 形) がフルクトース (3個、3個) (六員環の存続率80%)、ガラクトース (2個、1個)、マンノース (2個、1個)、グルコース (1個、0個) とこの順に減少しているためにそのような順になったものと判断される。なお、 $(M^{2+}, M^{3+}) \text{ O熱分解物}$ 或いは $(M^{2+}, Al^{3+}) \text{ O熱分解物}$ へ糖類が取り込まれる速度はかなり遅く、48時間程度では平衡に達する。二糖類であるスクロースは、分子の形状が折れ曲がっていることから、層間 (中間層) に取り込まれ難くなっていると判断される。これらの結果から、糖類の取り込まれる量は、分子の大きさや形状、或いはLDH基本層との水素結合を形成するOH基の位置や数によって大きく影響を受けると判断できる。

【0022】LDHへ取り込まれた糖類を放出 (デインターカレーション) するには、 CO_3^{2-} イオンを含む水

溶液（例えば Na_2CO_3 水溶液）と複合体を接することにより、 CO_3^{2-} イオンを層間（中間層）へ取り込むとともに糖類を水溶液側へ移行させることができる。糖類の水溶液への移行率はLDH中のMg（又はZn）/Al（モル比）や溶液中の CO_3^{2-} 濃度、反応温度等により異なり、 CO_3^{2-} 濃度、反応温度が高くなる程糖類の水溶液への移行率は高まるが、LDHと単糖類よりなる複合体1gを100～1000mol/dm³の Na_2CO_3 水溶液（25～80℃）に添加して浸透すると糖類の20～60%が水溶液側へ移行する。この操作を数回くり返せば、糖類のほぼ100%近くが水溶液側へ移行する。

【0023】本発明の再構築法を用いて回収した糖類を再利用するには、このデインターカレーション反応を利用して水に溶出させ、水溶液にしてから再利用するのが好ましい。

【0024】糖類が取り除かれたLDHは層間の陰イオンが (OH^-) から (CO_3^{2-}) に交換しており、これを分離・洗浄し、加熱処理することにより出発原料のLDHになり、これを300～800℃に加熱処理することにより $(\text{M}^{2+}, \text{M}^{3+})$ O熱分解物或いは $(\text{M}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物が得られ、くり返し使用することができる。

【0025】また、普通の水は CO_3^{2-} イオンを含んでおり、複合体をそこへ入れると、 CO_3^{2-} イオンが層間（中間層）に取り込まれるにつれ徐々に糖類が溶出するので、この反応を活用した用途開発も有望と考えられる。

【0026】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の主旨を逸脱しない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、合成用の原料は何れも試薬グレードのものを使用した。なお、Mg、ZnおよびAl等は原子吸光光度計で測定し、炭酸イオンは二酸化炭素分析装置で測定した。層間水量（中間層の水分量）は熱分析による重量減少曲線で180～220℃付近の変曲点迄の重量減少量より求めた。

【0027】（合成例1）LDHの合成1

1mol/dm³塩酸を適量加えpH=10に調製した1mol/dm³ Na_2CO_3 水溶液350cm³をビーカーに入れ、攪拌しながら40℃に保った。そこへ1mol/dm³ MgCl_2 水溶液400cm³と1mol/dm³ AlCl_3 水溶液200cm³の混合物を滴下した。この間、2mol/dm³ NaOH 水溶液を滴下し液のpHを10に保った。滴下終了後、40℃で1時間攪拌しながら熟成した。24時間静置後、デカンテーションで Cl^- イオンを除去し、更に1mol/dm³ Na_2CO_3 水溶液350cm³を加え、5時間加熱還流することにより再び熟成をおこなった。加熱還流終了後、固体生成物を遠心分離し、十分水洗いした後、60℃で

24時間減圧乾燥した。得られた生成物は、式 $[\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2]^{0.33+}[(\text{CO}_3)^{0.165} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]^{0.33-}$ で示される層状複水酸化物（LDH）であった。

【0028】（合成例2）LDHの合成2

1mol/dm³塩酸を適量加えpH=9に調製した1mol/dm³ Na_2CO_3 水溶液350cm³をビーカーに入れ、攪拌しながら40℃に保った。そこへ1mol/dm³ ZnCl_2 水溶液400cm³と1mol/dm³ AlCl_3 水溶液200cm³の混合物を滴下した。この間、2mol/dm³ NaOH 水溶液を滴下し液のpHを9に保った。滴下終了後、40℃で1時間攪拌しながら熟成した。24時間静置後、デカンテーションで Cl^- イオンを除去し、更に1mol/dm³ Na_2CO_3 水溶液350cm³を加え、5時間加熱還流することにより再び熟成をおこなった。加熱還流終了後、固体生成物を遠心分離し、十分水洗いした後、60℃で24時間減圧乾燥した。得られた生成物は、式 $[\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2]^{0.33+}[(\text{CO}_3)^{0.165} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]^{0.33-}$ で示される層状複水酸化物（LDH）であった。

【0029】

【実施例1】 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物の生成
合成例1で得られた層状複水酸化物（LDH）を電気炉で空気雰囲気中、500℃、2時間加熱処理することにより、 $\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{1.165}$ で示される熱分解物を得た。

【0030】

【実施例2】 $(\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物の生成
合成例2で得られた層状複水酸化物（LDH）を電気炉で空気雰囲気中、500℃、2時間加熱処理することにより、 $\text{Zn}_{0.67}\text{Al}_{0.33}\text{O}_{1.165}$ で示される熱分解物を得た。

【0031】

【実施例3】 $(\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+})$ O熱分解物と糖類との複合体の生成

実施例1で得られた熱分解物0.2gを一定濃度の糖類水溶液50cm³に添加し、窒素雰囲気下で、25℃で48時間振とうした。糖類として、フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコース等の単糖類と二糖類のスクロースを用いた。反応後、固液分離し、固体生成物は60℃で24時間減圧乾燥し、糖類が層間（中間層）に取り込まれた本発明の複合体を得た。複合体に取り込まれた糖類の量（吸着量）は固液分離した際の上澄み液中の糖類をTOC計（全有機炭素分析計）によって分析し、反応前後の濃度差より求めた。水溶液中の糖類濃度、C（mmol/dm³）と吸着量、X/M（mmol/熱分解物、g）の関係を、図1に示した。糖の種類により吸着量は異なり、二糖類のスクロースは単糖類よりも吸着量ははるかに少ない。また、各々の糖では

水溶液中の濃度の増加とともに吸着量は直線的に増加しているのが分かる。図1に示された関係に基づいて、式

$$X/M = K \cdot C^{1/n} \quad (10)$$

(式中、X：吸着量 m mol

M：(Mg²⁺、Al³⁺) O熱分解物の量, g

C：平衡濃度 m mol/dm³

k：定数 m mol/g

n：定数 を表す。)

で示されるフロイントリッヒ (Freundlich) の等温吸着式を適応し、その定数 (k, n) を求め、表1に示した。

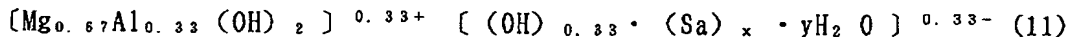
【0032】

【表1】

フロイントリッヒの等温吸着式の定数の値

糖 類	k	n
フルクトース	1.03	3.1
ガラクトース	0.82	4.1
マンノース	0.69	4.3
グルコース	0.53	3.9
スクロース	0.11	3.9

【0033】表1より、いずれの場合もn≥2となることから、本発明の実施例1に示した (Mg²⁺、Al³⁺)



基本層

中間層

(式中、Sa：糖類、X：0より大きい実数、y：0より大きい実数。)

で示されるものと判断される。

【0036】

【実施例4】LDHと糖類との複合体より糖類の溶出-1

一定濃度のNa₂CO₃水溶液50mlに、実施例3の固液分離後の乾燥前の複合体(糖類の担持量0.1~0.8mmol相当量)を添加し、窒素雰囲気下、一定温度(表2の反応温度)で48時間振とうした。反応

O熱分解物は再構築法を利用することにより、糖類の回収材(或いは吸着材)として優れていると判断できる。

【0034】生成した本発明の複合体について、粉末法によるX線回析スペクトルより底面間隔値(d₀₀₃)を調べると、フルクトース、ガラクトース、マンノース、グルコース等の単糖類が0.7~3.0(mmol/熱分解物, g)吸着した複合体の場合は何れも7.6Åであり、また二糖類のスクロースが0.2~0.3(mmol/熱分解物, g)吸着した複合体の場合は取り込まれた量が少ないため、水酸化物型層状複水酸化物(LDH)が主となり底面間隔値(d₀₀₃)は7.6Åとなった。これらの値は層間(中間層)に糖類が取り込まれている結果と判断される。

【0035】生成した本発明の複合体は式(11)：【化23】

後、固液分離し、固体生成物は60℃で24時間減圧乾燥した。複合体より溶出した糖類の量(吸着量)は固液分離した際の上澄み液中の糖類をTOC計(全有機炭素分析計)によって分析した値から求め、反応前に複合体に含まれていた糖類の量との比較より溶出率をもとめ、その結果を表2に示した。

【0037】

【表2】

糖 類	反応温度 (℃)	Na ₂ CO ₃ 初濃度 (m m o l / d m ³)	溶出率 (%)
フルクトース	25	500	43.0
ガラクトース	25	500	28.5
マンノース	25	500	28.3
グルコース	25	500	29.6
スクロース	25	500	35.0
フルクトース	40	500	43.3
フルクトース	60	500	49.1
フルクトース	80	500	51.0

固液分離した固体生成物は60℃で24時間減圧乾燥後、600℃で3時間加熱処理した。加熱処理後の生成物はいずれも、Mg_{0.67}Al_{0.33}O_{1.165}で示される熱分解物であった。

【0038】

【実施例5】 LDHと糖類との複合体より糖類の溶出-2

水道水50mlに、実施例3の固液分離後の乾燥前の複合体(糖類の担持量0.1~0.8mmol相当量)を添加し、大気にさらしながら室温でゆっくり振とうして、糖類を溶出させた。一定時間振とう後、固液分離し、複合体より溶出した糖類の量(吸着量)を固液分離した際の上澄み液中の糖類をTOC計(全有機炭素分析計)によって分析した値から求め、反応前に複合体に含まれていた糖類の量との比較より溶出率をもとめ、その結果を表3に示した。

【0039】

【表3】

糖 類	溶 出 率 (%)		
	1日後	3日後	7日後
フルクトース	4.7	5.5	8.4
ガラクトース	13.8	18.5	20.3
マンノース	10.4	13.2	15.9
グルコース	16.2	21.5	23.8
スクロース	14.3	14.9	16.3

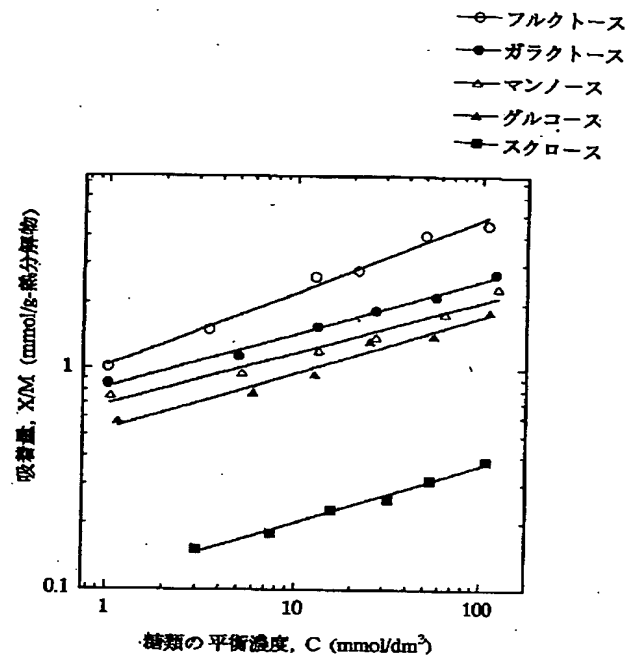
【0040】

【発明の効果】本発明の層状複水酸化物の層間に、糖類が取り込まれている複合体は、通常のCO₃²⁻イオンを含む水に徐々に糖類を溶出すると考えられるため、徐放性植物栄養素としての用途が期待される。植物体の組織の1部を培養して得られる不定胚、不定芽、カルス、苗状原基等の活性植物組織を用いて、均一で優れた形質を有する植物体を得ることができるが、これらの活性植物組織を効率よく発芽、発根させて成長させるための栄養分の供給源として特に有望と考えられる。また、層状複水酸化物を加熱して得られる(M²⁺、M³⁺)O熱分解物或いは(M²⁺、Al³⁺)O熱分解物は、廃液よりの糖類の回収材として利用することができる。回収した糖類は炭酸イオンを含む溶液と接触することにより糖類を水中に溶出させることができ、糖類が取り除かれたLDHは層間の陰イオンが(OH⁻)から(CO₃²⁻)に交換しており、これを分離・洗浄し、加熱処理することにより出発原料のLDHになり、これを300~800℃に加熱処理することにより(M²⁺、M³⁺)O熱分解物或いは(M²⁺、Al³⁺)O熱分解物が得られ、くり返し使用することができる点から、(M²⁺、M³⁺)O熱分解物或いは(M²⁺、Al³⁺)O熱分解物は糖類の回収材として極めて有利に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3の水溶液中の糖類濃度、C(mmol/dm³)と吸着量、X/M(mmol/熱分解物、g)の関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

C 0 1 G 53/00

C 0 5 G 3/00

識別記号

1 0 3

F I

C 0 1 G 53/00

C 0 5 G 3/00

A

1 0 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 93/03097

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 A61K7/48 A61K7/06 A61K7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 419 759 (GIULINI CHEMIE) 3 April 1991 see the whole document	1-10
A	EP,A,0 318 642 (GIULINI CHEMIE) 7 June 1989 see the whole document & DE,A,37 32 265 (GIULINI CHEMIE) cited in the application	1-10
A	SEIFEN, OLE, FETTE, WACHSE vol. 116, no. 18, 18 November 1990, AUGSBURG, DE pages 727 - 733 ASSMUS 'Neue lipophile rheologische Additive und Stabilisatoren für Kosmetika' see page 727 - page 733	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *T* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 February 1994

Date of mailing of the international search report

18.02.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenthaus 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-2016

Authorized officer

Fischer, J.P.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/03097

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0419759	03-04-91	DE-A- 3932377 DE-A- 3943541 US-A- 5169967	11-04-91 27-06-91 08-12-92
EP-A-0318642	07-06-89	DE-A- 3732265 AU-A- 2275088 DE-A- 3881839 JP-A- 1164432 US-A- 5073573	06-04-89 06-04-89 22-07-93 28-06-89 17-12-91
DE-A-3732265	06-04-89	AU-A- 2275088 DE-A- 3881839 EP-A, B 0318642 JP-A- 1164432 US-A- 5073573	06-04-89 22-07-93 07-06-89 28-06-89 17-12-91



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4282162 A (Kuhls), 04 August, 1981 (04.08.81), column 1, lines 8 to 25 & EP 14431 A & JP 55-104651 A	1-11
Y	JP 10-279307 A (Co-Op Chem. Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0005] (Family: none)	1-11
Y	JP 6-48742 A (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims (Family: none)	1-11
Y	WO 94/10973 A1 (Unilever NV), 26 May, 1994 (26.05.94), Claims & AU 9454207 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 20 August, 2001 (20.08.01)	Date of mailing of the international search report 28 August, 2001 (28.08.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10104 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 51/47, 53/21, C02F 1/58
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06451
(22) 国際出願日: 2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2000-227191 2000 年 7 月 27 日 (27.07.2000) JP
特願2001-206241 2001 年 7 月 6 日 (06.07.2001) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ジェムコ (JEMCO INC.) [JP/JP]; 〒010-8585 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 Akita (JP).
(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 布田 潔 (FUDA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒010-0967 秋田県秋田市高陽幸町6
(81) 指定国 (国内): CN, JP, RU, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
番4号 Akita (JP). 松永利昭 (MATSUNAGA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒010-0825 秋田県秋田市柳田字境田19番地13 Akita (JP). 神谷武志 (KAMIYA, Takeshi) [JP/JP]. 大森浩太 (OMORI, Kota) [JP/JP]; 〒010-8585 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会社 ジェムコ 研究開発センター内 Akita (JP).
(74) 代理人: 弁理士 千葉博史 (CHIBA, Hiroshi); 〒103-0024 東京都中央区日本橋小舟町15番17号 日本橋協栄ビル7階千葉国際特許事務所 Tokyo (JP).
添付公開書類:
— 国際調査報告書
2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF TREATING FLUORINE COMPOUND

(54) 発明の名称: フッ素系化合物の処理方法

(57) Abstract: A salt of a divalent metal and a salt of a trivalent metal are added to a solution containing a fluorine compound and a fluoropolymer to precipitate a lamellar composite hydroxide containing the fluorine compound between lamellae and to simultaneously coagulate and precipitate the fluoropolymer suspended in the solution. Thus, a large proportion of the fluorine compound is fixed and separated from the solution together with the fluoropolymer. They are recovered according to need. By this treatment method, a fluorine compound and a fluoropolymer contained in wastewater or the like can be easily separated therefrom and the burden to be imposed on the environment or an ecological system can be lessened.

(57) 要約:

フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物を沈澱させると共に溶液に懸濁している含フッ素ポリマーを凝集して沈澱させ、これによりフッ素系化合物を高い割合で固定し、含フッ素ポリマーと共に溶液から分離し、必要に応じて回収する。この処理方法によって排水等に含まれるフッ素系化合物と含フッ素ポリマーを容易に分離することができ、環境や生態系に対する負担を低減することができる。

WO 02/10104 A1

明 細 書

フッ素系化合物の処理方法

5 〔技術分野〕

本発明は、ペルフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンと含フッ素ポリマーとを含む溶液について、その環境および生態系に対する負担を低減すると共に、好ましくは上記アニオンを回収して有効活用する処理方法に関するものであり、具体的にはペルフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンと含フッ素ポリマーを含む溶液について、層状複水酸化物を形成してこのアニオンと含フッ素ポリマーとを固定し、好ましくは、さらにこのアニオンを回収して再生する技術に関する。

〔背景技術〕

15 パーフルオロカーボン鎖を主成分とするアニオン性界面活性剤はP T F E（ポリテトラフルオロエチレン）の乳化重合工程や電子部品産業の製造工程など多くの分野で生産工程の必須材料として用いられており、また各種塗料、コーティング剤、消火剤等の材料として多用されているが、生産工程では数重量%から0.01重量%の希薄水溶液で使用される場合が多く、特に、例えば

20 P T F Eの乳化重合ではフッ素系アニオン性界面活性剤に対して多量のP T F E樹脂の微粒子が溶液中に懸濁しており、工業的な規模での効率的な固定および回収を困難にしている。また、希薄溶液であるためにこの固定や回収の問題は従来殆ど意識されてこなかった。しかも、このアニオン性界面活性剤等のフッ素系化合物は廃水処理として汎用されている活性汚泥処理では処理が難しい

25 化合物である。ところが、近年、環境や生態系に対して化学物質の調和が強く求められており、このフッ素化合物についても、その固定および回収再生によるシステムのクローズド化に関する技術の必要性が強く認識され始めている。

このアニオン性界面活性剤の固定や回収に関して、層状複水酸化物をアニオンの捕捉剤ないしは除去剤として用いる技術がリン酸イオンや有機イオンについて検討され、実用化されているが、パーフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンについては、従来このような検討はなされていない。なお、従来技術として、フルオロアルカン酸のアンモニウム塩をジクロロメタンまたはトリクロロメタンの有機溶媒を用いて抽出し回収する方法が知られているが（特開昭 61-215346 号）、この方法は塩素系有機溶剤を使用するので環境に対する負担を軽減する観点からは十分ではない。さらに、この方法では溶液中に懸濁している P T F E の微粒子を除去する必要がある、処理に手間がかかる。

また、イオン交換によってフルオロアルカン酸を回収する方法（W099/62858、UK1314607）も知られているが、この方法でも予め P T F E 微粒子を除去する必要がある。

なお、発明者等はパーフルオロオクタン酸アンモニウムの高濃度水溶液（重量比約 8.6 %）について、アニオンを層間に持つ層状複水酸化物（ $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2$ ）を材料合成の目的で先に報告したが（日本化学会第 76 春季年会）、この報告は 0.01 重量%濃度の希薄水溶液を含む広い濃度範囲の水溶液について、本発明のようなアニオンの固定回収を目的としたものではなく、このようなフッ素系化合物の吸着ないし固定に関する方法は未だ報告されていない。

20

〔発明の開示〕

本発明は、このようなパーフルオロカーボン鎖を有するフッ素化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液について、このフッ素化合物を含む層状複水酸化物の沈澱を形成させると共に含フッ素ポリマーを同時に沈澱させ、好ましくは、パーフルオロカーボン鎖を主成分とするアニオン（カルボン酸イオン、スルホン酸イオン等）を、その 0.01 重量%濃度程度の希薄水溶液を含む広い濃度範囲の水溶液から高効率で固定し、回収する処理技術を提供するものである。

25

すなわち、本発明によれば以下の構成からなる処理方法が提供される。

(1) フルオロカーボン鎖を有する有機化合物(フッ素系化合物と云う)と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価の金属塩および三価の金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物を形成させることによって、フッ素系化合物を固定すると共に含フッ素ポリマーを沈澱させることを特徴とする処理方法。

(2) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させ、これを固液分離して回収し、さらにこの固形分を酸に溶解し、フッ素系化合物またはその塩を分離することを特徴とする処理方法。

(3) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液のpHを4以上に整えてフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる上記(1)または(2)の処理方法。

(4) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、アルカリを添加して溶液のpHを4～12に調整すると共に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる上記(1)または(2)の処理方法。

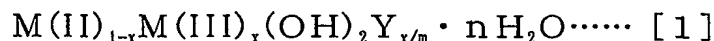
(5) 二価金属塩がマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガン(二価)、またはコバルト(二価)の塩であり、三価金属塩がアルミニウム、鉄、クロム、マンガン(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウムの塩である上記(1)～(4)の何れかに記載する処理方法。

(6) 二価金属塩および三価金属塩が塩化物である上記(1)～(5)の何れかに記載する処理方法。

(7) フッ素系化合物が、炭素数5以上のフルオロカーボン鎖を有するカルボン酸またはスルホン酸である上記(1)～(6)の何れかに記載する処理方法。

(8) 含フッ素ポリマーがポリ四フッ化エチレンである上記(1)～(7)の何れかに記載する処理方法。

(9) フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物が次式[1]で表される上記(1)～(8)の何れかに記載する処理方法。



(式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、
5 M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数)

(10) 上記(1)～(9)の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらにこれを鉱酸に溶解し、分離したフッ素系化合物またはその塩を回収するか、
10 または加熱した後に静置して分離したオイル層を分取することにより、フッ素系化合物またその塩を回収する処理方法。

(11) 上記(1)～(9)の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらにこれを炭酸ナトリウム水溶液に接触させた後に固液分離し、回収した固形分
15 を有機溶媒に分散させ、不溶解物を濾別してフッ素系化合物またはその塩を回収する処理方法。

本発明の上記処理方法によれば、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤などのフッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加し、このフッ化系化合物を層間に含む層状複水酸化物(LDH)
20 H)の沈澱を形成することによってフッ素系化合物を安定に固定することができる。また、このLDHと共に含フッ素ポリマーが同時に沈澱するので、LDHと共に含フッ素ポリマーの沈澱を固液分離することにより、溶液から除去することができる。

本発明の処理方法はパーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤アニオン水
25 溶液の濃度が数重量%以下、例えば0.01重量%濃度程度の極めて低い濃度の場合でも、好適な態様では、このフッ素系化合物を90%以上の極めて高い割合で固定することができる。しかも、添加する金属塩は環境に対して安全な

ものを使用することができ、回収される層状複水酸化物は固体であり、これを乾燥して輸送や保管においても有利に処理することができる。

以下、本発明を具体的に説明する。

5 (イ) 層状複水酸化物の形成

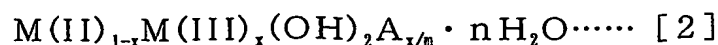
本発明は、フルオロカーボン鎖を有するカルボン酸イオン、スルホン酸イオンなどの有機フッ素化合物（フッ素系化合物）のアニオンとP T F E等の含フッ素ポリマーを含む水溶液に、二価金属イオンおよび三価金属イオンを添加し、層間に上記アニオンを含むL D Hを形成することによって、上記アニオンをL D Hの層間に固定させ、同時に含フッ素ポリマーの沈澱を生成させ、固液分離してこれらを溶液から分離することができる処理方法である。具体的には、本発明の処理方法は、例えば、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物として、カルボン酸などのフッ素系界面活性剤などを含み、含フッ素ポリマーとしてポリ四フッ化エチレンなどを含む溶液などに対して効果的に適用することができる。なお、このようなフッ素系化合物と含フッ素ポリマーとを含む溶液としてはポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集排水などが挙げられる。

本発明において、フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物とは、例えば次式[1]に示す化合物である。なお、含水分を含むものでも、含まないものでも何れでも良い。



（式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数。）

フッ素系化合物を層間に含む式[1]の層状複水酸化物は、例えば、次式[2]の化合物において、式中、Aのアニオンをフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物Yに置き換えた形のものである。



(式中、Aは価数mのアニオン、M(II)、M(III)、X、nは式[1]に同じ)

二価金属イオンは、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガン(二価)、またはコバルト(二価)の各イオン等であり、三価金属イオンは、例えば、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウム各イオン等である。これらのイオン源としては、塩化物、硫酸塩、あるいは硝酸塩などを用いることができる。このうち、塩化物は入手し易く、反応効果も良いので好ましい。これらの金属塩は各々二種類以上のイオンを含む混合系でもよい。価数mのアニオンとしては、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

上記式[1]で表される層状複水酸化物は、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の水溶液のpHを4以上に調整し、好ましくはpH5～8に調整し、このpHの調整と共に上記二価金属塩および三価金属塩を添加して形成させる。なお、金属塩の添加はpHの調整の後、またはpH調整と共に添加するのが好ましい。具体的には、例えば、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の水溶液に、上記二価金属塩と三価金属塩を混合した水溶液を、式[1]のモル比になるように徐々に滴下し、これと同時にアルカリを徐々に滴下して、溶液のpHを4以上、好ましくはpH5～8に調整して上記層状複水酸化物を沈澱させる。アルカリとしては通常の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。なお、二価金属イオンがカルシウムやマグネシウムの場合には溶液のpHは5～12の範囲でも良い。二価金属塩および三価金属塩の添加量は上記式[1]においてこれらのモル比Xが0.1～0.5になる量であれば良い。析出物が室温で自然沈降するには通常3時間程度の反応時間を要する。好ましくは溶液を攪拌する。沈降生成物は濾過して回収することができる。

上記層状複水酸化物において、式中のXが0.33前後のものは収容量(吸着容量)が大きいだけでなく、吸着したアニオンとの間で安定な化合物を作るので、吸着したアニオンの固定回収には最も好ましい。また、層状複水酸化物を

形成する亜鉛やマグネシウムの二価金属イオン、アルミニウムや鉄の三価金属イオンは何れも環境に対して安全無害である。また、この層状複水酸化物の生成工程で用いられる塩素イオンやNaイオンも環境にとって安全無害である。また、水溶液のpHを中性付近に制御することによって排水による環境の影響も実質的に排除することができる。

なお、以上のようにフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物の沈澱を形成させる際に、溶液のpH調整および金属塩の添加に先立ち、更には添加中に、フッ素系化合物および含フッ素ポリマーを含む溶液に予め不活性ガスをバブリングし、溶液中に含まれる炭酸成分を追い出すのが良い。溶液中に炭酸成分が
10 残留していると、金属塩やアルカリが炭酸によって消費されるので好ましくない。

層状複水酸化物を形成する上記方法によれば、フルオロカーボン鎖を有する目的のフッ素系化合物アニオンを60%以上、好ましくは90%以上の高効率で固定することができる。また、本発明の処理方法によれば、層状複水酸化物
15 の沈澱と共に溶液中の含フッ素ポリマーが凝集して沈澱する。これは上記層状複水酸化物が凝集剤として作用するものと推察される。

生成した層状複水酸化物を含む沈澱は一般的な固液分離手段によって分離することができる。具体的な分離装置ないし分離方法としては、例えば、濾過、デカンテーション、遠心分離、シックナー、フィルタープレス、プレコート、
20 ボディフィールドなどを用いることができる。なお、これらに限定されない。

(ロ)フッ素系化合物の回収

回収した層状複水酸化物（式[1]で表される層状複水酸化物）からフッ素系化合物を分離するには、この層状複水酸化物の沈澱をpH1以下の鉱酸に溶解し、このときフッ素系化合物は強酸には溶解せずに残るので、これを固液分離
25 して回収するか、またはこの溶液の液温がフッ素化合物ないしその塩の熔融温度以上であれば、このフッ素化合物が液化するので、これを静置して分離したオイル層を分取することによってフッ素系化合物またはその塩を回収すること

ができる。また、層状複水酸化物と一緒に凝集沈殿した含フッ素ポリマーは強酸に溶解せずに残るので、液温をフッ素化合物ないしその塩の溶融温度以上にしてフッ素化合物を液化させることにより、含フッ素ポリマーを固形分として分離することができる。

- 5 具体的には、例えば、層状複水酸化物沈殿および含フッ素ポリマーの凝集沈殿物を固液分離して回収し、これをpH1以下の硫酸などに溶解する。このとき層状複水酸化物に含まれる二価金属成分および三価金属成分は溶解する。また、液温がフッ素系化合物ないしその塩の溶融温度より高いときにはフッ素系化合物ないしその塩が液化する。一方、沈殿物に含まれる含フッ素ポリマー凝集物は強酸に溶解しないので、液温を上記溶融温度以上に保持して溶液を固液分離し、固形分の含フッ素ポリマー凝集物を分離することができる。さらに、この濾液を上記溶融温度以上に保って静置し、二価金属イオンおよび三価金属イオンを含む水層とフッ素系化合物ないしその塩を含むオイル層とに分離させ、このオイル層を分取する。このような液-液分離によれば、含フッ素ポリマーとフッ素系化合物を容易に分離することができる。分取したオイル層を蒸留等によって精製すればカルボン酸等のフッ素系化合物を高純度かつ高収率で回収することができる。
- 10
- 15

- なお、層状複水酸化物沈殿と含フッ素ポリマー凝集沈殿物とをpH1以下の硫酸などに混合すると、一般に希釈熱によって溶液の温度が上昇するので、これにより液温がフッ素系化合物ないしその塩の溶融温度以上になる場合には、この液温を保って固液分離し、液状のフッ素系化合物を含む濾液と、固形分の含フッ素ポリマー凝集物とを分離すれば良い。また、液温が低いときには上記溶融温度以上になるように加熱すれば良い。
- 20

- この他に、沈殿物を強酸に溶解した溶液を上記溶融温度以下の液温で固液分離することにより、フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを固形分として分離した後、回収した固形分を上記溶融温度以上に加熱してフッ素系化合物を液化し、固形分として残る含フッ素ポリマー凝集物と分離しても良い。
- 25

以上のような沈殿物を強酸に溶解させる方法の他に、イオン交換を利用した回収方法も可能である。すなわち、固液分離した層状複水酸化物等を含む沈殿物を炭酸塩、例えば炭酸ナトリウムの水溶液に分散させると、層状複水酸化物に固定されている二価金属イオンおよび三価金属イオンが炭酸イオンによってイオン交換され、液中に溶出する。これを固液分離し、回収した固形分をアルコールに溶解し、不溶解分を濾別することによってフッ素系化合物またはその塩を回収することができる。

回収した固形分をアルコールに接触させると、カルボン酸などのフッ素系化合物はアルコールに溶解するが、含フッ素ポリマー凝集物は溶解せずに固形分として残る。このフッ素系化合物のアルコール溶液は蒸留などの方法で精製することによりカルボン酸などのフッ素系化合物を高純度かつ高収率で回収することができる。一方、含フッ素ポリマー凝集物の沈殿物は一般的な固液分離手段によって回収することができる。この分離装置ないし分離方法としては、例えば、濾過、デカンテーション、遠心分離、シックナー、フィルタープレス、プレコート、ボディフィールドなどを用いることができる。なお、これらに限定されない。

(ハ) 応用

以上のように本発明の処理方法は、層間にフッ素系化合物を有する層状複水酸化物を形成することによってフッ素系化合物を固定し、この沈殿の形成と共に溶液中に懸濁する含フッ素ポリマーを凝集して沈殿させることができる。なお、排水が夾雑物として炭酸イオンや硫酸イオンなどのLDHを形成しやすいアニオンを含む場合でも、夾雑アニオンの量よりも過剰の上記金属塩を投入することによって効果的に本発明の処理方法を適用することができる。

本発明の処理方法に関連し、予め形成された上記[2]式で示されるイオン交換性に富む層状複水酸化物を利用し、これにフッ素系化合物を吸着固定させる方法(イオン交換法)、フッ素系化合物を吸着固定した化合物を焼成して吸着能を再生させて、これを再利用する方法(再水和法)など、本発明の方法を種々の

方法に発展させることができる。

本発明の処理方法を以下の実施例によって具体的に説明する。なお、これらの実施例において、水溶液中の陰イオンの濃度はLC/MS分析またはメチレンブルーによって比色定量した。検量線は上記陰イオンのアンモニウム塩を重量ベースで1～5 ppm 含む標準水溶液5種類を調製し、それぞれ分液ロートに30 ml とり、さらに10 ml のクロロフォルムと10 ml のメチレンブルー溶液を加え、よく振った後に10分間静置し可視・紫外分光計を用いてそれぞれの吸光度を判定して検量線を作成した。測定波長は635 nm に固定した。吸光度の値はこの濃度範囲で0～1の範囲にあり、検量線は良い直線性を示した。実施例1～11の試験条件および結果を表1に示した。

〔実施例1〕（Al-Zn系）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ148 ppmであった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次にこの溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液[Al^{3+} イオン0.378 mmol（排水中APFOの1.1モル倍）、 Zn^{2+} イオン0.755 mmol（排水中APFOの2.2モル倍）]約10 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHを6.5以上7.5以下に調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量

は2.50gであった。乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤(パーフルオロオクタン酸)に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈
5 殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は2ppmであり、従って、層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は98.6%であった。また、上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50ppm未満であり、従ってこの沈殿率は
10 98%以上であった。

〔実施例2〕(Al-Mg系)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水(PTFE濃度2300ppm)について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム($C_7F_{15}COONH_4$)
15 の濃度を測定したところ200ppmであった。この水溶液に0.2Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10に調整した。液温は26℃であった。この溶液1Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液[Al^{3+} イオン0.603mmol(排水中APFOの1.3モル倍)、 Mg^{2+} イオン1.21mmol(排水中APFOの2.6モル倍)]約10mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用
20 いて100rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが9以上10以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約
25 5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は2.54gであった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分

析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと、陰イオン界面活性剤(パーフルオロオクタン酸)に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は8 ppmであり、従って層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は95.9%であった。また、上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm未満であり、従ってこの沈殿率は98以上%であった。

10

〔実施例3〕 (Al-Mg系過剰添加)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水(PTFE濃度2300 ppm)について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム($C_7F_{15}COONH_4$)の濃度を測定したところ148 ppmであった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。この溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液[Al^{3+} イオン4.46mmol(排水中APFOの13モル倍)、 Mg^{2+} イオン8.92mmol(排水中APFOの26モル倍)]約10 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて1000 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが10以上11以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降して、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は3.56 gであった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化

25

エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は2 ppm であり、従って、層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は98.6%であった。また、上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は98%以上であった。

10 〔実施例4〕（Al-Zn系・硫酸による回収）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ500 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次にこの溶液20 Lに塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液〔 Al^{3+} イオン30.2 mmol（排水中APFOの1.3モル倍）、 Zn^{2+} イオン69.6 mmol（排水中APFOの3.0モル倍）〕約100 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて75 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが6.5以上7.5以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥させた。沈殿物の乾燥重量は65.2 g であった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン

酸)に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことからこの沈殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は3 ppm であり、従って層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は99.4%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は98%以上であった。

この乾燥した沈殿物40gをとり、120gの希硫酸(濃度10%)に加え、室温で3時間攪拌した。その後、溶液を70℃に加熱して不溶解物を濾別した。濾別した固形分の乾燥重量は27.6gであり、これをDTAおよびIRで分析したところ、ポリフッ化エチレン樹脂に帰属するピークが検出された。一方、濾液を70℃に保って静置し、上層のZnイオンとAlイオンを含む水溶液と下層のオイル層とに分離させた。オイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオクタン酸4.0gを得た。

15

〔実施例5〕 (Al-Mg系・硫酸による回収)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水(PTFE濃度2300 ppm)について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム($C_7F_{15}COONH_4$)の濃度を測定したところ500 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次に、この溶液20Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液[Al³⁺イオン46.4mmol(排水中APFOの2.0モル倍)、Mg²⁺イオン92.8mmol(排水中APFOの4.0モル倍)]約1000mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが9以上10以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開

20
25

始後 3 時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降して、約 5 分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を 3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと 70℃で恒量まで乾燥した。沈殿物の乾燥重量は 66.6 g であった。乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、

5 ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は 3

10 ppm であり、従って層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は 99.4% であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は 50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は 98% 以上であった。

この乾燥した沈殿物 40 g をとり、120 g の希硫酸(濃度 10%)に加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、溶液を 70℃に加熱して不溶解物を濾別した。濾別した固形分の乾燥重量は 27.0 g であり、これを DTA および IR で分析したところ、ポリフッ化エチレン樹脂に帰属するピークが検出された。一方、濾液を 70℃に保って静置し、上層の Al イオンと Mg イオンを含む水溶液と下層のオイル層とに分離させた。オイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオ

15 クタン酸 4.0 g を得た。

20

〔実施例 6〕 (Al-Zn 系・塩酸による回収)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水 (PTFE 濃度 2300 ppm) について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$) の濃度を測定したところ 500 ppm であった。この水溶液に 0.2 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 7 に調整した。液温は 26℃であった。次にこの溶液 20 L に塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液 [Al^{3+} イオン

25

30. 2mmol (排水中 APFO の 1.3 モル倍)、 Zn^{2+} イオン 69.6mmol (排水中 APFO の 3.0 モル倍)] 約 100 mL を 3 時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて 75 rpm で攪拌を続けた。滴下の間 0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して pH が 6.5 以上 7.5 以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後 3 時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約 5 分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を 3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと 70℃ で 15 時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は 65.0 g であった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析 (DTA)、赤外吸収スペクトル (IR)、XRD で分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤 (パーフルオロオクタン酸) に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は 3 ppm であり、従って、層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は 99.4 % であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は 50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は 98 % 以上であった。
- この乾燥した沈殿物 40 g をとり、120 g の濃塩酸に加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、溶液を 70℃ に加熱して不溶解物を濾別した。濾別した固形分の乾燥重量は 27.8 g であり、これを DTA および IR で分析したところ、ポリフッ化エチレン樹脂に帰属するピークが検出された。一方、濾液を 70℃ に保って静置し、上層の Zn イオンと Al イオンを含む水溶液と、下層のオイル層とに分離させた。このオイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオクタン酸 3.9 g を得た。

〔実施例7〕（Al-Mg系・不溶解物を分離せず静置）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ500 ppmであった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次にこの溶液20 Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液〔 Al^{3+} イオン46.4 mmol（排水中APFOの2.0モル倍）、 Mg^{2+} イオン92.8 mmol（排水中APFOの4.0モル倍）〕約100 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが9以上10以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μmのメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で恒量まで乾燥した。乾燥後の沈殿物は66.6 gであった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は3 ppmであり、従って層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は99.4%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm未満であり、従ってこの沈殿率は98%以上であった。

この乾燥した沈殿物40 gをとり、120 gの希硫酸（濃度10%）に加え、室温で3時間攪拌した。その後、溶液を70℃に加熱し、不溶解物を濾別せずに

この液温のまま静置し、上層の Zn イオンと Al イオンを含む水溶液と下層のオイル層とに分離させた。オイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオクタン酸 4.1 g を得た。

5 〔実施例 8〕（Al-Ca 系）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（P T F E 濃度 2 3 0 0 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ 1 0 0 0 ppm であった。なお、排水中に残存しているポリ四フッ化エチレン樹脂微粒子の影響を除去するために前処理を行った後に
10 吸光度測定を行った。この水溶液に 0.2 N の水酸化ナトリウムを添加して pH を 7 に調整した。液温は 2 6 °C であった。次に、この溶液 1 L に塩化アルミニウムと塩化カルシウムの混合水溶液 [Al^{3+} イオン 2.32 mmol（排水中 APFO の 1.0 モル倍）、 Ca^{2+} イオン 4.64 mmol（排水中 APFO の 2.0 モル倍）] 約 1 0 mL を 3 時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて 5 0 rpm で攪拌を続けた。
15 滴下の間 0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して pH が 9 以上 1 0 以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化カルシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後 3 時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約 5 分で完全に沈降した。上澄み
20 は無色透明であった。沈殿物を 3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと 7 0 °C で 1 5 時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は 3.2 2 g であった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析 (DTA)、赤外吸収スペクトル (IR)、X R D で分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび
25 層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオ

クタン酸アンモニウムの濃度は344 ppm であり、従って層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は65.6%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm 未満であり、従ってこの沈澱率は98%以上であった。

5

〔実施例9〕 (Al-Mg系・C₉F₁₉COONH₄)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水 (PTFE濃度2300 ppm) について、パーフルオロデカン酸アンモニウム (C₉F₁₉COONH₄) の濃度を測定したところ500 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10に調整した。液温は26℃であった。次に、この溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液 [Al³⁺イオン1.88mmol (排水中APFOの2.0モル倍)、Mg²⁺イオン3.77mmol (排水中APFOの4.0モル倍)] 約100 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが9以上10以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し約5分で完全に沈降した。上澄みは無色透明であった。沈殿物を3 μmのメンブランフィルターで濾取し、この沈殿物を濾紙ごと70℃で恒量まで乾燥した。沈殿物の乾燥重量は2.82 gであった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤 (パーフルオロデカン酸) に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことからこの沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロデカン酸アンモニウムの濃度は3 ppm であり、従って、

25

層状複水酸化物に含まれるパーフルオロデカン酸の固定率は99.4%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm未満であり、従って沈澱率は98%以上であった。

5 〔実施例10〕（Al-Zn系・LHD形成温度60℃）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ148 ppmであった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。さらに、この溶液を加熱して液温を60℃～70℃に保った。次に、この溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液 [Al^{3+} イオン0.378 mmol（排水中APFOの1.1モル倍）、 Zn^{2+} イオン0.755 mmol（排水中APFOの2.2モル倍）] 約10 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが6.5以上7.5以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μmのメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙
10 ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は2.62 gであった。この乾燥沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属されるピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属されるピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチ
15 レン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は13 ppmであり、従って、層状複水酸化物の含まれるパーフル

オロオクタン酸の固定率は91.2%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50ppm未満であり、従って沈澱率は98%以上であった。

〔実施例11〕

- 5 ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ100ppmであった。この水溶液に0.2Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次に、この溶液に塩化アルミニウムと塩化亜鉛および塩化マグネシウムの混合水
- 10 溶液 [Al^{3+} イオン 0.232mmol（排水中 APFO の 1.0 モル倍）、 Zn^{2+} イオン 0.232mmol（排水中 APFO の 1.0 モル倍）、 Mg^{2+} イオン 0.232mmol（排水中 APFO の 1.0 モル倍）] 約10mL を3時間かけて滴下した。これ以降は溶液のpHを8～9に調整した以外は実施例1と同様にして沈殿物を生成させた。沈殿物の乾燥重量は2.32gであった。この乾燥沈殿物について実施例1と同様にして
- 15 ポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることを確認した。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は4ppmであり、従って、層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は96%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50ppm未満であり、従って沈澱率は98%以上であ
- 20 った。

表1

No.	処理溶液中のフッ素系化合物		処理溶液中 含フッ素ポリマー	添加する金属塩 mmol		溶液のpH調整	沈殿物 量 g	アニオン 定率%	ポリマー 沈殿率	上澄液中の濃度	
	種類	濃度		三価	二価					アニオン	ポリマー
1	パ-フルオロオキソベンゾ酸 ($C_7F_5COONH_4$)	148ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.378 (1.1)	Zn 0.755 (2.2)	6.5~7.5	2.50	98.6	98%	2ppm	<50ppm
2	同上	200ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.603 (1.3)	Mg 1.21 (2.6)	9~10	2.54	95.9	98%	8ppm	<50ppm
3	同上	148ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 4.46 (1.3)	Mg 8.92 (2.6)	10~11	3.56	98.6	98%	2ppm	<50ppm
4	同上	500ppm 20 L	P T F E 2300ppm	Al 30.2 (1.3)	Zn 69.6 (3.0)	6.5~7.5	65.2	99.4	98%	3ppm	<50ppm
5	同上	500ppm 20 L	P T F E 2300ppm	Al 46.4 (2.0)	Mg 92.8 (4.0)	9~10	66.6	99.4	98%	3ppm	<50ppm
6	No. 4 と同様の沈殿生成条件、回収した沈殿物を濃塩酸に溶解してパーフルオロオキソタン酸を回収										
7	No. 5 と同様の沈殿生成条件、回収した沈殿物を希硫酸に溶解し、不溶解物を濾別せずにパーフルオロオキソタン酸のオイル層を分取										
8	同上	1000ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 2.32 (1.0)	Ca 4.64 (2.0)	9~10	3.22	65.6	98%	344ppm	<50ppm
9	パ-フルオロオキソベンゾ酸 ($C_7F_5COONH_4$)	500ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 1.88 (2.0)	Mg 3.77 (4.0)	9~10	2.82	99.4	98%	3ppm	<50ppm
10	パ-フルオロオキソベンゾ酸 (液温50~60℃)	148ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.378 (1.1)	Zn 0.755 (2.2)	6.5~7.5	2.62	91.2	98%	13ppm	<50ppm
11	パ-フルオロオキソベンゾ酸 ($C_7F_5COONH_4$)	100ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.232	Zn 0.232 Mg 0.232	8~9	2.32	96.0	98%	4ppm	<50ppm

(注) 金属塩濃度の()の数値はモル比、沈殿物の重量は乾燥重量 g、アニオン定率はフッ素系化合物の初期濃度に対する%

ポリマー沈殿率は含フッ素ポリマーの初期濃度に対する沈殿重量%、上澄液中のアニオンはフッ素系化合物、No.10以外の液温は26℃

〔産業上の利用可能性〕

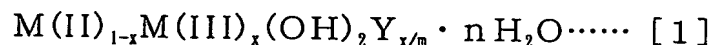
本発明の方法によれば、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤などのフッ素系化合物を層状複水酸化物の層間に吸着して安定に固定することができ、同時に溶液中の P T F E などの含フッ素ポリマーを凝集して沈澱させることができる。溶液中で層状複水酸化物の形成とフッ素系化合物の吸着は同時に進行し、この層状複水酸化物は二価金属塩および三価金属塩の添加によって容易に形成されるので、上記フッ素系化合物を簡単に吸着固定することができる。また、好適な実施態様においては、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤アニオン水溶液の濃度が数重量%以下、例えば 0.01 重量%程度の極めて低い濃度の場合でも、容易に 90%以上の極めて高い割合でこのフッ素系化合物を固定することができる。しかも、添加する金属塩は環境に対して安全なものを用いることができる。また、層状複水酸化物は固体で回収することができるので、輸送、保管に有利である。さらに本発明の処理方法によれば、このような層状複水酸化物に固定されているフッ素系化合物を分離し、収率良く回収して再生利用することができる。従って、フッ素系化合物による環境や生態系に対する負担を低減することができ、また資源として再利用することができる。さらに、本発明の処理方法によれば、フッ素系化合物の固定と共に、溶液中の P T F E などの含フッ素ポリマーを凝集して沈澱させることができるので、P T F E の乳化重合工程や電子部品産業の製造工程などの生産工程から排出される含フッ素ポリマーの凝集排水を効果的に処理することができる。

請求の範囲

- (1) フルオロカーボン鎖を有する有機化合物(フッ素系化合物と云う)と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価の金属塩および三価の金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物を形成させることによって、フッ素系化合物を固定すると共に含フッ素ポリマーを沈澱させることを特徴とする処理方法。
- (2) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させ、これを固液分離して回収し、さらにこの固形分を酸に溶解し、フッ素系化合物またはその塩を分離することを特徴とする処理方法。
- (3) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液のpHを4以上に整えてフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる請求項1または2の処理方法。
- (4) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、アルカリを添加して溶液のpHを4～12に調整すると共に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる請求項1または2の処理方法。
- (5) 二価金属塩がマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガガン(二価)、またはコバルト(二価)の塩であり、三価金属塩がアルミニウム、鉄、クロム、マンガガン(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウムの塩である請求項1～4の何れかに記載する処理方法。
- (6) 二価金属塩および三価金属塩が塩化物である請求項1～5の何れかに記載する処理方法。
- (7) フッ素系化合物が、炭素数5以上のフルオロカーボン鎖を有するカルボン酸またはスルホン酸である請求項1～6の何れかに記載する処理方法。
- (8) 含フッ素ポリマーがポリ四フッ化エチレンである請求項1～7の何れ

かに記載する処理方法。

(9) フッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物が次式[1]で表される請求項1～8の何れかに記載する処理方法。



- 5 (式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数)

- (10) 請求項1～9の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらに
10 これを鉱酸に溶解し、分離したフッ素系化合物またはその塩を回収するか、または加熱した後に静置して分離したオイル層を分取することにより、フッ素系化合物またその塩を回収する処理方法。

- (11) 請求項1～9の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらに
15 これを炭酸ナトリウム水溶液に接触させた後に固液分離し、回収した固形分を有機溶媒に分散させ、不溶解物を濾別してフッ素系化合物またはその塩を回収する処理方法。



2

3

4

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4282162 A (Kuhls), 04 August, 1981 (04.08.81), column 1, lines 8 to 25 & EP 14431 A & JP 55-104651 A	1-11
Y	JP 10-279307 A (Co-Op Chem. Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0005] (Family: none)	1-11
Y	JP 6-48742 A (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims (Family: none)	1-11
Y	WO 94/10973 A1 (Unilever NV), 26 May, 1994 (26.05.94), Claims & AU 9454207 A	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2001 (20.08.01)Date of mailing of the international search report
28 August, 2001 (28.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10104 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 51/47, 53/21, C02F 1/58
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06451
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-227191 2000 年 7 月 27 日 (27.07.2000) JP
特願2001-206241 2001 年 7 月 6 日 (06.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ジェムコ (JEMCO INC.) [JP/JP]; 〒010-8585 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 Akita (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 布田 潔 (FUDA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒010-0967 秋田県秋田市高陽幸町6
- 番4号 Akita (JP). 松永利昭 (MATSUNAGA, Toshiaki) [JP/JP]; 〒010-0825 秋田県秋田市柳田字境田19番地13 Akita (JP). 神谷武志 (KAMIYA, Takeshi) [JP/JP]. 大森浩太 (OMORI, Kota) [JP/JP]; 〒010-8585 秋田県秋田市茨島3丁目1番6号 株式会社 ジェムコ 研究開発センター内 Akita (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 千葉博史 (CHIBA, Hiroshi); 〒103-0024 東京都中央区日本橋小舟町15番17号 日本橋協栄ビル7階 千葉国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, RU, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF TREATING FLUORINE COMPOUND

(54) 発明の名称: フッ素系化合物の処理方法

(57) Abstract: A salt of a divalent metal and a salt of a trivalent metal are added to a solution containing a fluorine compound and a fluoropolymer to precipitate a lamellar composite hydroxide containing the fluorine compound between lamellae and to simultaneously coagulate and precipitate the fluoropolymer suspended in the solution. Thus, a large proportion of the fluorine compound is fixed and separated from the solution together with the fluoropolymer. They are recovered according to need. By this treatment method, a fluorine compound and a fluoropolymer contained in wastewater or the like can be easily separated therefrom and the burden to be imposed on the environment or an ecological system can be lessened.

(57) 要約:

フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物を沈澱させると共に溶液に懸濁している含フッ素ポリマーを凝集して沈澱させ、これによりフッ素系化合物を高い割合で固定し、含フッ素ポリマーと共に溶液から分離し、必要に応じて回収する。この処理方法によって排水等に含まれるフッ素系化合物と含フッ素ポリマーを容易に分離することができ、環境や生態系に対する負担を低減することができる。

WO 02/10104 A1

明 細 書

フッ素系化合物の処理方法

5 〔技術分野〕

本発明は、ペルフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンと含フッ素ポリマーとを含む溶液について、その環境および生態系に対する負担を低減すると共に、好ましくは上記アニオンを回収して有効活用する処理方法に関するものであり、具体的にはペルフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンと含フッ素ポリマーを含む溶液について、層状複水酸化物を形成してこのアニオンと含フッ素ポリマーとを固定し、好ましくは、さらにこのアニオンを回収して再生する技術に関する。

〔背景技術〕

15 パーフルオロカーボン鎖を主成分とするアニオン性界面活性剤はP T F E（ポリテトラフルオロエチレン）の乳化重合工程や電子部品産業の製造工程など多くの分野で生産工程の必須材料として用いられており、また各種塗料、コーティング剤、消火剤等の材料として多用されているが、生産工程では数重量%から0.01重量%の希薄水溶液で利用される場合が多く、特に、例えば

20 P T F Eの乳化重合ではフッ素系アニオン性界面活性剤に対して多量のP T F E樹脂の微粒子が溶液中に懸濁しており、工業的な規模での効率的な固定および回収を困難にしている。また、希薄溶液であるためにこの固定や回収の問題は従来殆ど意識されてこなかった。しかも、このアニオン性界面活性剤等のフッ素系化合物は廃水処理として汎用されている活性汚泥処理では処理が難しい

25 化合物である。ところが、近年、環境や生態系に対して化学物質の調和が強く求められており、このフッ素化合物についても、その固定および回収再生によるシステムのクローズド化に関する技術の必要性が強く認識され始めている。

このアニオン性界面活性剤の固定や回収に関して、層状複水酸化物をアニオンの捕捉剤ないしは除去剤として用いる技術がリン酸イオンや有機イオンについて検討され、実用化されているが、パーフルオロカーボン鎖を主成分とする分子性アニオンについては、従来このような検討はなされていない。なお、従来技術として、フルオロアルカン酸のアンモニウム塩をジクロロメタンまたはトリクロロメタンの有機溶媒を用いて抽出し回収する方法が知られているが（特開昭 61-215346 号）、この方法は塩素系有機溶剤を使用するので環境に対する負担を軽減する観点からは十分ではない。さらに、この方法では溶液中に懸濁している P T F E の微粒子を除去する必要がある、処理に手間がかかる。

5 また、イオン交換によってフルオロアルカン酸を回収する方法（W099/62858、UK1314607）も知られているが、この方法でも予め P T F E 微粒子を除去する必要がある。

なお、発明者等はパーフルオロオクタン酸アンモニウムの高濃度水溶液（重量比約 8.6 %）について、アニオンを層間に持つ層状複水酸化物（ $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2$ ）を材料合成の目的で先に報告したが（日本化学会第 76 春季年会）、この報告は 0.01 重量%濃度の希薄水溶液を含む広い濃度範囲の水溶液について、本発明のようなアニオンの固定回収を目的としたものではなく、このようなフッ素系化合物の吸着ないし固定に関する方法は未だ報告されていない。

15

20

〔発明の開示〕

本発明は、このようなパーフルオロカーボン鎖を有するフッ素化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液について、このフッ素化合物を含む層状複水酸化物の沈澱を形成させると共に含フッ素ポリマーを同時に沈澱させ、好ましくは、パーフルオロカーボン鎖を主成分とするアニオン（カルボン酸イオン、スルホン酸イオン等）を、その 0.01 重量%濃度程度の希薄水溶液を含む広い濃度範囲の水溶液から高効率で固定し、回収する処理技術を提供するものである。

25

すなわち、本発明によれば以下の構成からなる処理方法が提供される。

(1) フルオロカーボン鎖を有する有機化合物(フッ素系化合物と云う)と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価の金属塩および三価の金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物を形成させることによって、フッ素系化合物を固定すると共に含フッ素ポリマーを沈澱させることを特徴とする処理方法。

(2) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させ、これを固液分離して回収し、さらにこの固形分を酸に溶解し、フッ素系化合物またはその塩を分離することを特徴とする処理方法。

(3) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液のpHを4以上に整えてフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる上記(1)または(2)の処理方法。

(4) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、アルカリを添加して溶液のpHを4～12に調整すると共に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる上記(1)または(2)の処理方法。

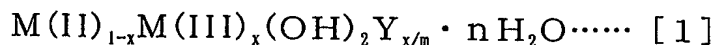
(5) 二価金属塩がマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガン(二価)、またはコバルト(二価)の塩であり、三価金属塩がアルミニウム、鉄、クロム、マンガン(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウムの塩である上記(1)～(4)の何れかに記載する処理方法。

(6) 二価金属塩および三価金属塩が塩化物である上記(1)～(5)の何れかに記載する処理方法。

(7) フッ素系化合物が、炭素数5以上のフルオロカーボン鎖を有するカルボン酸またはスルホン酸である上記(1)～(6)の何れかに記載する処理方法。

(8) 含フッ素ポリマーがポリ四フッ化エチレンである上記(1)～(7)の何れかに記載する処理方法。

(9) フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物が次式〔1〕で表される上記(1)～(8)の何れかに記載する処理方法。



(式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、
5 M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数)

(10) 上記(1)～(9)の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらにこれを鉱酸に溶解し、分離したフッ素系化合物またはその塩を回収するか、
10 または加熱した後に静置して分離したオイル層を分取することにより、フッ素系化合物またその塩を回収する処理方法。

(11) 上記(1)～(9)の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらにこれを炭酸ナトリウム水溶液に接触させた後に固液分離し、回収した固形分
15 を有機溶媒に分散させ、不溶解物を濾別してフッ素系化合物またはその塩を回収する処理方法。

本発明の上記処理方法によれば、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤などのフッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加し、このフッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物(LDH)
20 H)の沈澱を形成することによってフッ素系化合物を安定に固定することができる。また、このLDHと共に含フッ素ポリマーが同時に沈澱するので、LDHと共に含フッ素ポリマーの沈澱を固液分離することにより、溶液から除去することができる。

本発明の処理方法はパーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤アニオン水
25 溶液の濃度が数重量%以下、例えば0.01重量%濃度程度の極めて低い濃度の場合でも、好適な態様では、このフッ素系化合物を90%以上の極めて高い割合で固定することができる。しかも、添加する金属塩は環境に対して安全な

ものを使用することができ、回収される層状複水酸化物は固体であり、これを乾燥して輸送や保管においても有利に処理することができる。

以下、本発明を具体的に説明する。

5 (イ) 層状複水酸化物の形成

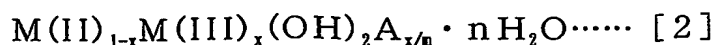
本発明は、フルオロカーボン鎖を有するカルボン酸イオン、スルホン酸イオンなどの有機フッ素化合物（フッ素系化合物）のアニオンとP T F E等の含フッ素ポリマーを含む水溶液に、二価金属イオンおよび三価金属イオンを添加し、層間に上記アニオンを含むL D Hを形成することによって、上記アニオンをL D Hの層間に固定させ、同時に含フッ素ポリマーの沈澱を生成させ、固液分離してこれらを溶液から分離することができる処理方法である。具体的には、本発明の処理方法は、例えば、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物として、カルボン酸などのフッ素系界面活性剤などを含み、含フッ素ポリマーとしてポリ四フッ化エチレンなどを含む溶液などに対して効果的に適用することができる。なお、このようなフッ素系化合物と含フッ素ポリマーとを含む溶液としてはポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集排水などが挙げられる。

本発明において、フッ素系化合物を層間に含む層状複水酸化物とは、例えば次式[1]に示す化合物である。なお、含水分を含むものでも、含まないものでも何れでも良い。



（式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数。）

フッ素系化合物を層間に含む式[1]の層状複水酸化物は、例えば、次式[2]の化合物において、式中、Aのアニオンをフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物Yに置き換えた形のものである。



(式中、Aは価数mのアニオン、M(II)、M(III)、X、nは式[1]に同じ)

二価金属イオンは、例えば、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガン(二価)、またはコバルト(二価)の各イオン等であり、三価金属イオンは、例えば、アルミニウム、鉄、クロム、マンガン(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウムの各イオン等である。これらのイオン源としては、塩化物、硫酸塩、あるいは硝酸塩などを用いることができる。このうち、塩化物は入手し易く、反応効果も良いので好ましい。これらの金属塩は各々二種類以上のイオンを含む混合系でもよい。価数mのアニオンとしては、カルボン酸イオン、スルホン酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン等が挙げられる。

上記式[1]で表される層状複水酸化物は、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の水溶液のpHを4以上に調整し、好ましくはpH5～8に調整し、このpHの調整と共に上記二価金属塩および三価金属塩を添加して形成させる。なお、金属塩の添加はpHの調整の後、またはpH調整と共に添加するのが好ましい。具体的には、例えば、フルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の水溶液に、上記二価金属塩と三価金属塩を混合した水溶液を、式[1]のモル比になるように徐々に滴下し、これと同時にアルカリを徐々に滴下して、溶液のpHを4以上、好ましくはpH5～8に調整して上記層状複水酸化物を沈澱させる。アルカリとしては通常の水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を用いることができる。なお、二価金属イオンがカルシウムやマグネシウムの場合には溶液のpHは5～12の範囲でも良い。二価金属塩および三価金属塩の添加量は上記式[1]においてこれらのモル比Xが0.1～0.5になる量であれば良い。析出物が室温で自然沈降するには通常3時間程度の反応時間を要する。好ましくは溶液を攪拌する。沈降生成物は濾過して回収することができる。

上記層状複水酸化物において、式中のXが0.33前後のものは収容量(吸着容量)が大きいだけでなく、吸着したアニオンとの間で安定な化合物を作るので、吸着したアニオンの固定回収には最も好ましい。また、層状複水酸化物を

形成する亜鉛やマグネシウムの二価金属イオン、アルミニウムや鉄の三価金属イオンは何れも環境に対して安全無害である。また、この層状複水酸化物の生成工程で用いられる塩素イオンやNaイオンも環境にとって安全無害である。また、水溶液のpHを中性付近に制御することによって排水による環境の影響も実質的に排除することができる。

なお、以上のようにフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物の沈澱を形成させる際に、溶液のpH調整および金属塩の添加に先立ち、更には添加中に、フッ素系化合物および含フッ素ポリマーを含む溶液に予め不活性ガスをバブリングし、溶液中に含まれる炭酸成分を追い出すのが良い。溶液中に炭酸成分が残留していると、金属塩やアルカリが炭酸によって消費されるので好ましくない。

層状複水酸化物を形成する上記方法によれば、フルオロカーボン鎖を有する目的のフッ素系化合物アニオンを60%以上、好ましくは90%以上の高効率で固定することができる。また、本発明の処理方法によれば、層状複水酸化物の沈澱と共に溶液中の含フッ素ポリマーが凝集して沈澱する。これは上記層状複水酸化物が凝集剤として作用するものと推察される。

生成した層状複水酸化物を含む沈澱は一般的な固液分離手段によって分離することができる。具体的な分離装置ないし分離方法としては、例えば、濾過、デカンテーション、遠心分離、シックナー、フィルタープレス、プレコート、ボディフィールドなどを用いることができる。なお、これらに限定されない。

(ロ) フッ素系化合物の回収

回収した層状複水酸化物（式[1]で表される層状複水酸化物）からフッ素系化合物を分離するには、この層状複水酸化物の沈澱をpH1以下の鉱酸に溶解し、このときフッ素系化合物は強酸には溶解せずに残るので、これを固液分離して回収するか、またはこの溶液の液温がフッ素化合物ないしその塩の熔融温度以上であれば、このフッ素化合物が液化するので、これを静置して分離したオイル層を分取することによってフッ素系化合物またはその塩を回収すること

ができる。また、層状複水酸化物と一緒に凝集沈殿した含フッ素ポリマーは強酸に溶解せずに残るので、液温をフッ素化合物ないしその塩の溶融温度以上にしてフッ素化合物を液化させることにより、含フッ素ポリマーを固形分として分離することができる。

- 5 具体的には、例えば、層状複水酸化物沈殿および含フッ素ポリマーの凝集沈殿物を固液分離して回収し、これをpH 1以下の硫酸などに溶解する。このとき層状複水酸化物に含まれる二価金属成分および三価金属成分は溶解する。また、液温がフッ素系化合物ないしその塩の溶融温度より高いときにはフッ素系化合物ないしその塩が液化する。一方、沈殿物に含まれる含フッ素ポリマー凝集物は強酸に溶解しないので、液温を上記溶融温度以上に保持して溶液を固液分離し、固形分の含フッ素ポリマー凝集物を分離することができる。さらに、この濾液を上記溶融温度以上に保って静置し、二価金属イオンおよび三価金属イオンを含む水層とフッ素系化合物ないしその塩を含むオイル層とに分離させ、このオイル層を分取する。このような液-液分離によれば、含フッ素ポリマーとフッ素系化合物を容易に分離することができる。分取したオイル層を蒸留等によって精製すればカルボン酸等のフッ素系化合物を高純度かつ高収率で回収することができる。
- 10
- 15

- なお、層状複水酸化物沈殿と含フッ素ポリマー凝集沈殿物とをpH 1以下の硫酸などに混合すると、一般に希釈熱によって溶液の温度が上昇するので、これにより液温がフッ素系化合物ないしその塩の溶融温度以上になる場合には、この液温を保って固液分離し、液状のフッ素系化合物を含む濾液と、固形分の含フッ素ポリマー凝集物とを分離すれば良い。また、液温が低いときには上記溶融温度以上になるように加熱すれば良い。
- 20

- この他に、沈殿物を強酸に溶解した溶液を上記溶融温度以下の液温で固液分離することにより、フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを固形分として分離した後、回収した固形分を上記溶融温度以上に加熱してフッ素系化合物を液化し、固形分として残る含フッ素ポリマー凝集物と分離しても良い。
- 25

以上のような沈殿物を強酸に溶解させる方法の他に、イオン交換を利用した回収方法も可能である。すなわち、固液分離した層状複水酸化物等を含む沈殿物を炭酸塩、例えば炭酸ナトリウムの水溶液に分散させると、層状複水酸化物に固定されている二価金属イオンおよび三価金属イオンが炭酸イオンによってイオン交換され、液中に溶出する。これを固液分離し、回収した固形分をアルコールに溶解し、不溶解分を濾別することによってフッ素系化合物またはその塩を回収することができる。

回収した固形分をアルコールに接触させると、カルボン酸などのフッ素系化合物はアルコールに溶解するが、含フッ素ポリマー凝集物は溶解せずに固形分として残る。このフッ素系化合物のアルコール溶液は蒸留などの方法で精製することによりカルボン酸などのフッ素系化合物を高純度かつ高収率で回収することができる。一方、含フッ素ポリマー凝集物の沈殿物は一般的な固液分離手段によって回収することができる。この分離装置ないし分離方法としては、例えば、濾過、デカンテーション、遠心分離、シックナー、フィルタープレス、プレコート、ポディフィールドなどを用いることができる。なお、これらに限定されない。

(ハ) 応用

以上のように本発明の処理方法は、層間にフッ素系化合物を有する層状複水酸化物を形成することによってフッ素系化合物を固定し、この沈殿の形成と共に溶液中に懸濁する含フッ素ポリマーを凝集して沈殿させることができる。なお、排水が夾雑物として炭酸イオンや硫酸イオンなどのLDHを形成しやすいアニオンを含む場合でも、夾雑アニオンの量よりも過剰の上記金属塩を投入することによって効果的に本発明の処理方法を適用することができる。

本発明の処理方法に関連し、予め形成された上記[2]式で示されるイオン交換性に富む層状複水酸化物を利用し、これにフッ素系化合物を吸着固定させる方法(イオン交換法)、フッ素系化合物を吸着固定した化合物を焼成して吸着能を再生させて、これを再利用する方法(再水和法)など、本発明の方法を種々の

方法に発展させることができる。

本発明の処理方法を以下の実施例によって具体的に説明する。なお、これらの実施例において、水溶液中の陰イオンの濃度はLC/MS分析またはメチレンブルーによって比色定量した。検量線は上記陰イオンのアンモニウム塩を重量ベースで1～5 ppm 含む標準水溶液5種類を調製し、それぞれ分液ロートに30 ml とり、さらに10 ml のクロロフォルムと10 ml のメチレンブルー溶液を加え、よく振った後に10分間静置し可視・紫外分光計を用いてそれぞれの吸光度を判定して検量線を作成した。測定波長は635 nm に固定した。吸光度の値はこの濃度範囲で0～1の範囲にあり、検量線は良い直線性を示した。実施例1～11の試験条件および結果を表1に示した。

〔実施例1〕（Al-Zn系）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ148 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次にこの溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液[Al^{3+} イオン0.378 mmol(排水中APFOの1.1モル倍)、 Zn^{2+} イオン0.755 mmol(排水中APFOの2.2モル倍)] 約10 mL を3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpm で攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHを6.5以上7.5以下に調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量

は2.50gであった。乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤(パーフルオロオクタン酸)に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈
5 殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は2ppmであり、従って、層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は98.6%であった。また、上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50ppm未満であり、従ってこの沈殿率は
10 98%以上であった。

〔実施例2〕(A1-Mg系)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水(PTFE濃度2300ppm)について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム($C_7F_{15}COONH_4$)
15 の濃度を測定したところ200ppmであった。この水溶液に0.2Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10に調整した。液温は26℃であった。この溶液1Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液[Al^{3+} イオン0.603mmol(排水中APFOの1.3モル倍)、 Mg^{2+} イオン1.21mmol(排水中APFOの2.6モル倍)]約10mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用
20 いて100rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが9以上10以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を
始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約
25 5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は2.54gであった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分

析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと、陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は8 ppm であり、従って層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は95.9%であった。また、上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は98以上%であった。

10

〔実施例3〕（A1-Mg系過剰添加）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ148 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。この溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液[Al^{3+} イオン4.46mmol(排水中APFOの13モル倍)、 Mg^{2+} イオン8.92mmol(排水中APFOの26モル倍)]約10 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて1000 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが10以上11以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降して、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は3.56 g であった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化

25

エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。

このことから、この沈殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は2 ppm であり、従って、層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は98.6%であった。また、上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は98%以上であった。

10 〔実施例4〕（Al-Zn 系・硫酸による回収）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ500 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次にこの溶液20 Lに塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液[Al^{3+} イオン30.2mmol（排水中APFOの1.3モル倍）、 Zn^{2+} イオン69.6mmol（排水中APFOの3.0モル倍）]約100 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて75 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが6.5以上7.5以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で15時間乾燥させた。沈殿物の乾燥重量は65.2 g であった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン

酸) に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。

このことからこの沈殿物はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は 3 ppm であり、従って層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は 99.4 % であつた。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は 50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は 98 % 以上であつた。

この乾燥した沈殿物 40 g をとり、120 g の希硫酸(濃度 10%)に加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、溶液を 70℃ に加熱して不溶解物を濾別した。

10 濾別した固形分の乾燥重量は 27.6 g であり、これを DTA および IR で分析したところ、ポリフッ化エチレン樹脂に帰属するピークが検出された。一方、濾液を 70℃ に保って静置し、上層の Zn イオンと Al イオンを含む水溶液と下層のオイル層とに分離させた。オイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオクタン酸 4.0 g を得た。

15

〔実施例 5〕 (Al-Mg 系・硫酸による回収)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水 (PTFE 濃度 2300 ppm) について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム ($C_7F_{15}COONH_4$) の濃度を測定したところ 500 ppm であつた。この水溶液に 0.2 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 7 に調整した。液温は 26℃ であつた。次に、この溶液 20 L に塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液 [Al^{3+} イオン 46.4 mmol (排水中 APFO の 2.0 モル倍)、 Mg^{2+} イオン 92.8 mmol (排水中 APFO の 4.0 モル倍)] 約 1000 mL を 3 時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて 50 rpm で攪拌を続けた。滴下の間 0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して pH が 9 以上 10 以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開

20

25

始後 3 時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降して、約 5 分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を 3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと 70℃で恒量まで乾燥した。沈殿物の乾燥重量は 66.6 g であった。乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、

5 ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤(パーフルオロオクタン酸)に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は 3

10 ppm であり、従って層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は 99.4%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は 50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は 98%以上であった。

この乾燥した沈殿物 40 g をとり、120 g の希硫酸(濃度 10%)に加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、溶液を 70℃に加熱して不溶解物を濾別した。濾別した固形分の乾燥重量は 27.0 g であり、これを DTA および IR で分析したところ、ポリフッ化エチレン樹脂に帰属するピークが検出された。一方、濾液を 70℃に保って静置し、上層の Al イオンと Mg イオンを含む水溶液と下層のオイル層とに分離させた。オイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオ

20 クタン酸 4.0 g を得た。

〔実施例 6〕 (Al-Zn 系・塩酸による回収)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水 (PTFE 濃度 2300 ppm) について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONH}_4$) の濃度を測定したところ 500 ppm であった。この水溶液に 0.2 N の水酸化ナトリウム水溶液を添加して pH を 7 に調整した。液温は 26℃であった。次にこの溶液 20 L に塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液 [Al^{3+} イオン

25

30. 2mmol (排水中 APFO の 1.3 モル倍)、 Zn^{2+} イオン 69.6mmol (排水中 APFO の 3.0 モル倍)] 約 100 mL を 3 時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて 75 rpm で攪拌を続けた。滴下の間 0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して pH が 6.5 以上 7.5 以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後 3 時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約 5 分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を $3\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと 70°C で 15 時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は 65.0 g であった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析 (DTA)、赤外吸収スペクトル (IR)、XRD で分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤 (パーフルオロオクタン酸) に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は 3 ppm であり、従って、層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は 99.4 % であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は 50 ppm 未満であり、従ってこの沈殿率は 98 % 以上であった。
- この乾燥した沈殿物 40 g をとり、120 g の濃塩酸に加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、溶液を 70°C に加熱して不溶解物を濾別した。濾別した固形分の乾燥重量は 27.8 g であり、これを DTA および IR で分析したところ、ポリフッ化エチレン樹脂に帰属するピークが検出された。一方、濾液を 70°C に保って静置し、上層の Zn イオンと Al イオンを含む水溶液と、下層のオイル層とに分離させた。このオイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオクタン酸 3.9 g を得た。

〔実施例7〕（Al-Mg系・不溶解物を分離せず静置）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ500 ppmであった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次にこの溶液20 Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液〔 Al^{3+} イオン46.4 mmol（排水中APFOの2.0モル倍）、 Mg^{2+} イオン92.8 mmol（排水中APFOの4.0モル倍）〕約100 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが9以上10以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと70℃で恒量まで乾燥した。乾燥後の沈殿物は66.6 gであった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は3 ppmであり、従って層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は99.4%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm未満であり、従ってこの沈殿率は98%以上であった。

この乾燥した沈殿物40 gをとり、120 gの希硫酸（濃度10%）に加え、室温で3時間攪拌した。その後、溶液を70℃に加熱し、不溶解物を濾別せずに

この液温のまま静置し、上層の Zn イオンと Al イオンを含む水溶液と下層のオイル層とに分離させた。オイル層を分取し、蒸留してパーフルオロオクタン酸 4.1 g を得た。

5 〔実施例 8〕（Al-Ca 系）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE 濃度 2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ 1000 ppm であった。なお、排水中に残存しているポリ四フッ化エチレン樹脂微粒子の影響を除去するために前処理を行った後に
10 吸光度測定を行った。この水溶液に 0.2 N の水酸化ナトリウムを添加して pH を 7 に調整した。液温は 26℃ であった。次に、この溶液 1 L に塩化アルミニウムと塩化カルシウムの混合水溶液 [Al^{3+} イオン 2.32 mmol（排水中 APF0 の 1.0 モル倍）、 Ca^{2+} イオン 4.64 mmol（排水中 APF0 の 2.0 モル倍）] 約 10 mL を 3 時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて 50 rpm で攪拌を続けた。
15 滴下の間 0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下して pH が 9 以上 10 以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化カルシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後 3 時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約 5 分で完全に沈降した。上澄み
20 は無色透明であった。沈殿物を 3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙ごと 70℃ で 15 時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は 3.22 g であった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析 (DTA)、赤外吸収スペクトル (IR)、XRD で分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属するピークおよび
25 層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオ

クタン酸アンモニウムの濃度は344 ppm であり、従って層状複水酸化物に含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は65.6%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm 未満であり、従ってこの沈澱率は98%以上であった。

5

〔実施例9〕 (Al-Mg系・ $C_9F_{19}COONH_4$)

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水 (PTFE濃度2300 ppm) について、パーフルオロデカン酸アンモニウム ($C_9F_{19}COONH_4$) の濃度を測定したところ500 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを10に調整した。液温は26℃であった。次に、この溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液 [Al^{3+} イオン1.88mmol (排水中APFOの2.0モル倍)、 Mg^{2+} イオン3.77mmol (排水中APFOの4.0モル倍)] 約100 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが9以上10以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化マグネシウムの混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し約5分で完全に沈降した。上澄みは無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取し、この沈殿物を濾紙ごと70℃で恒量まで乾燥した。沈殿物の乾燥重量は2.82 gであった。この乾燥した沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属するピークと陰イオン界面活性剤 (パーフルオロデカン酸) に帰属するピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことからこの沈殿はポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロデカン酸アンモニウムの濃度は3 ppm であり、従って、

25

層状複水酸化物に含まれるパーフルオロデカン酸の固定率は99.4%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm 未満であり、従って沈殿率は98%以上であった。

5 〔実施例10〕（Al-Zn系・LHD形成温度60℃）

ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ148 ppm であった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。さらに、この溶液を加熱して液温を60℃～70℃に保った。次に、この溶液1 Lに塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液[Al^{3+} イオン0.378mmol（排水中APF0の1.1モル倍）、 Zn^{2+} イオン0.755mmol（排水中APF0の2.2モル倍）]約10 mLを3時間かけて滴下した。滴下中はアンカー翼を用いて50 rpmで攪拌を続けた。滴下の間0.2 N水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下してpHが6.5以上7.5以下になるように調整した。塩化アルミニウムと塩化亜鉛の混合水溶液の滴下直後から極く薄い乳白色の液が凝集を始めると共に白色沈殿を生成し始めた。この混合水溶液の滴下開始後3時間で沈殿の生成は終了した。攪拌を停止すると生成した沈殿は速やかに沈降し、約5分で完全に沈降した。上澄液は無色透明であった。沈殿物を3 μm のメンブランフィルターで濾取した。この沈殿物を濾紙
10 ごと70℃で15時間乾燥した。沈殿物の乾燥重量は2.62 gであった。この乾燥沈殿物を示差熱重量分析(DTA)、赤外吸収スペクトル(IR)、XRDで分析したところ、ポリ四フッ化エチレン樹脂に帰属されるピークと陰イオン界面活性剤（パーフルオロオクタン酸）に帰属されるピークおよび層状複水酸化物に帰属するピークが検出された。このことから、この沈殿はポリ四フッ化エチ
15 レン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることが確認された。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は13 ppm であり、従って、層状複水酸化物の含まれるパーフル

オロオクタン酸の固定率は91.2%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm未満であり、従って沈澱率は98%以上であった。

〔実施例11〕

- 5 ポリ四フッ化エチレン樹脂の乳化重合後の凝集後排水（PTFE濃度2300 ppm）について、パーフルオロオクタン酸アンモニウム（ $C_7F_{15}COONH_4$ ）の濃度を測定したところ100 ppmであった。この水溶液に0.2 Nの水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを7に調整した。液温は26℃であった。次に、この溶液に塩化アルミニウムと塩化亜鉛および塩化マグネシウムの混合水
- 10 溶液 [Al^{3+} イオン 0.232mmol（排水中 APFO の 1.0 モル倍）、 Zn^{2+} イオン 0.232mmol（排水中 APFO の 1.0 モル倍）、 Mg^{2+} イオン 0.232mmol（排水中 APFO の 1.0 モル倍）] 約10 mL を3時間かけて滴下した。これ以降は溶液のpHを8～9に調整した以外は実施例1と同様にして沈殿物を生成させた。沈殿物の乾燥重量は2.32 gであった。この乾燥沈殿物について実施例1と同様にして
- 15 ポリ四フッ化エチレン樹脂と陰イオン界面活性剤が層状複水酸化物と共に沈殿したものであることを確認した。この上澄液を分析したところパーフルオロオクタン酸アンモニウムの濃度は4 ppmであり、従って、層状複水酸化物の含まれるパーフルオロオクタン酸の固定率は96%であった。また上澄液のポリ四フッ化エチレンの濃度は50 ppm未満であり、従って沈澱率は98%以上であ
- 20 った。

表 1

No.	処理溶液中のフッ素系化合物		処理溶液中 含フッ素ポリマー	添加する金属塩 mmol		溶液の pH調整	沈殿物 量 g	アニオン 定率%	ポリマー 沈殿率	上澄液中の濃度	
	種類	濃度		三価	二価					アニオン	ポリマー
1	パ-フルオロベンゾ酸アモニウム ($C_7F_5COONH_4$)	148ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.378 (1.1)	Zn 0.755 (2.2)	6.5~7.5	2.50	98.6	98%	2ppm	<50ppm
2	同上	200ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.603 (1.3)	Mg 1.21 (2.6)	9~10	2.54	95.9	98%	8ppm	<50ppm
3	同上	148ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 4.46 (1.3)	Mg 8.92 (2.6)	10~11	3.56	98.6	98%	2ppm	<50ppm
4	同上	500ppm 20 L	P T F E 2300ppm	Al 30.2 (1.3)	Zn 69.6 (3.0)	6.5~7.5	65.2	99.4	98%	3ppm	<50ppm
5	同上	500ppm 20 L	P T F E 2300ppm	Al 46.4 (2.0)	Mg 92.8 (4.0)	9~10	66.6	99.4	98%	3ppm	<50ppm
6	No. 4 と同様の沈殿生成条件、回収した沈殿物を濃塩酸に溶解してパーフルオロオクタン酸を回収										
7	No. 5 と同様の沈殿生成条件、回収した沈殿物を希硫酸に溶解し、不溶解物を濾別せずにパーフルオロオクタン酸のオイル層を分取										
8	同上	1000ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 2.32 (1.0)	Ca 4.64 (2.0)	9~10	3.22	65.6	98%	344ppm	<50ppm
9	パ-フルオロベンゾ酸アモニウム ($C_7F_5COONH_4$)	500ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 1.88 (2.0)	Mg 3.77 (4.0)	9~10	2.82	99.4	98%	3ppm	<50ppm
10	パ-フルオロベンゾ酸アモニウム (液温50~60℃)	148ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.378 (1.1)	Zn 0.755 (2.2)	6.5~7.5	2.62	91.2	98%	13ppm	<50ppm
11	パ-フルオロベンゾ酸アモニウム ($C_7F_5COONH_4$)	100ppm 1 L	P T F E 2300ppm	Al 0.232	Zn:0.232 Mg:0.232	8~9	2.32	96.0	98%	4ppm	<50ppm

(注) 金属塩濃度の()の数値はモル比、沈殿物の重量は乾燥重量 g、アニオン定率はフッ素系化合物の初期濃度に対する%

ポリマー沈殿率は含フッ素ポリマーの初期濃度に対する沈殿重量%、上澄液中のアニオンはフッ素系化合物、No.10以外の液温は26℃

〔産業上の利用可能性〕

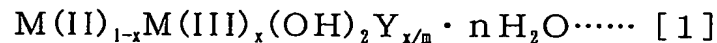
本発明の方法によれば、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤などのフッ素系化合物を層状複水酸化物の層間に吸着して安定に固定することができ、同時に溶液中のP T F Eなどの含フッ素ポリマーを凝集して沈澱させることができる。溶液中で層状複水酸化物の形成とフッ素系化合物の吸着は同時に進行し、この層状複水酸化物は二価金属塩および三価金属塩の添加によって容易に形成されるので、上記フッ素系化合物を簡単に吸着固定することができる。また、好適な実施態様においては、パーフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤アニオン水溶液の濃度が数重量％以下、例えば0.01重量％程度の極めて低い濃度の場合でも、容易に90％以上の極めて高い割合でこのフッ素系化合物を固定することができる。しかも、添加する金属塩は環境に対して安全なものをを用いることができる。また、層状複水酸化物は固体で回収することができるので、輸送、保管に有利である。さらに本発明の処理方法によれば、このような層状複水酸化物に固定されているフッ素系化合物を分離し、収率良く回収して再生利用することができる。従って、フッ素系化合物による環境や生態系に対する負担を低減することができ、また資源として再利用することができる。さらに、本発明の処理方法によれば、フッ素系化合物の固定と共に、溶液中のP T F Eなどの含フッ素ポリマーを凝集して沈澱させることができるので、P T F Eの乳化重合工程や電子部品産業の製造工程などの生産工程から排出される含フッ素ポリマーの凝集排水を効果的に処理することができる。

請求の範囲

- (1) フルオロカーボン鎖を有する有機化合物(フッ素系化合物と云う)と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価の金属塩および三価の金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物を形成させることによって、フッ素系化合物を固定すると共に含フッ素ポリマーを沈澱させることを特徴とする処理方法。
- (2) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させ、これを固液分離して回収し、さらにこの固形分を酸に溶解し、フッ素系化合物またはその塩を分離することを特徴とする処理方法。
- (3) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液のpHを4以上に整えてフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる請求項1または2の処理方法。
- (4) フッ素系化合物と含フッ素ポリマーを含む溶液に、アルカリを添加して溶液のpHを4～12に調整すると共に、二価金属塩および三価金属塩を添加してフッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物と含フッ素ポリマーを沈澱させる請求項1または2の処理方法。
- (5) 二価金属塩がマグネシウム、カルシウム、亜鉛、ニッケル、銅、マンガ(二価)、またはコバルト(二価)の塩であり、三価金属塩がアルミニウム、鉄、クロム、マンガ(三価)、コバルト(三価)、ガリウム、ランタン、スカンジウム(三価)の塩である請求項1～4の何れかに記載する処理方法。
- (6) 二価金属塩および三価金属塩が塩化物である請求項1～5の何れかに記載する処理方法。
- (7) フッ素系化合物が、炭素数5以上のフルオロカーボン鎖を有するカルボン酸またはスルホン酸である請求項1～6の何れかに記載する処理方法。
- (8) 含フッ素ポリマーがポリ四フッ化エチレンである請求項1～7の何れ

かに記載する処理方法。

(9) フッ素系化合物を層間を含む層状複水酸化物が次式[1]で表される請求項1～8の何れかに記載する処理方法。



- 5 (式中、Yはフルオロカーボン鎖を有するフッ素系化合物の価数mのアニオン、M(II)は二価金属イオン、M(III)は三価金属イオン、Xは0.1～0.5、nはゼロまたは正の実数)

- (10) 請求項1～9の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらに
10 これを鉱酸に溶解し、分離したフッ素系化合物またはその塩を回収するか、または加熱した後に静置して分離したオイル層を分取することにより、フッ素系化合物またその塩を回収する処理方法。

- (11) 請求項1～9の何れかに記載する処理方法によって層状複水酸化物と含フッ素ポリマーとを沈澱させた後に、これを固液分離して回収し、さらに
15 これを炭酸ナトリウム水溶液に接触させた後に固液分離し、回収した固形分を有機溶媒に分散させ、不溶解物を濾別してフッ素系化合物またはその塩を回収する処理方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4282162 A (Kuhls), 04 August, 1981 (04.08.81), column 1, lines 8 to 25 & EP 14431 A & JP 55-104651 A	1-11
Y	JP 10-279307 A (Co-Op Chem. Co., Ltd.), 20 October, 1998 (20.10.98), Par. No. [0005] (Family: none)	1-11
Y	JP 6-48742 A (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22.02.94), Claims (Family: none)	1-11
Y	WO 94/10973 A1 (Unilever NV), 26 May, 1994 (26.05.94), Claims & AU 9454207 A	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 20 August, 2001 (20.08.01)		Date of mailing of the international search report 28 August, 2001 (28.08.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.



2

3

4

5

6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C07C51/47, 53/21, C02F1/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 4282162 A (Kuhls) 4. 8月. 1981 (04. 08. 81) 第1欄第8-25行 &EP 14431 A &JP 55-104651 A	1-11
Y	JP 10-279307 A (コープケミカル株式会社) 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) [0005] (ファミリーなし)	1-11
Y	JP 6-48742 A (日東化学工業株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 08. 01

国際調査報告の発送日

28.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4 H

9 5 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 94/10973 A1 (UNILEVER NV) 26. 5月. 1994 (26. 05. 94) 特許請求の範囲 &AU 9454207 A	1-11

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号	JMF- 3912PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/06451	国際出願日 (日.月.年)	26.07.01	優先日 (日.月.年) 27.07.00
出願人(氏名又は名称) 株式会社ジェムコ			

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 94/10973 A1 (UNILEVER NV) 26. 5月. 1994 (26. 05. 94) 特許請求の範囲 &AU 9454207 A	1-11

